

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Étienne PHILIPPOT

Attaché de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES TRITHIOCARBONATES
ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 juin 1967 devant la Commission d'examen.

MM. POTIER	<i>Président.</i>
FALGUEIRETTES	} <i>Assesseurs.</i>
MAURIN	
ROHMER	} <i>Invités.</i>
SILBER	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Étienne PHILIPPOT

Attaché de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES TRITHIOCARBONATES
ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 juin 1967 devant la Commission d'examen.

MM. POTIER	<i>Président.</i>
FALGUEIRETTES	} <i>Assesseurs.</i>
MAURIN	
ROHMER	} <i>Invités.</i>
SILBER	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : A. CASADEVALL.

Assesseurs : C. SAUVAGE, P. DUMONTET.

Doyen honoraire : P. MATHIAS.

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENIZOT
E. CARRIÈRE	J. GRANIER
E. TURRIÈRE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

MM.	M. MOUSSERON	Chimie organique.
	L. EMBERGER.....	Botanique.
	J. P. ROIG.....	Physique.
	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie.
Mlle	O. TUZET	Zoologie.
	G. CAUQUIL	Chimie organique.
MM.	G. COUCHET	Mécanique supérieure.
	J. SALVINIEN	Chimie-Physique.
Mlle	A. M. VERGNOUX	Physique.
MM.	J. AVIAS.....	Géologie.
	P. VIELES	Chimie.
	J. RABINOVITCH	Physique (C. S. U. P.).
	E. KAHANE	Chimie biologique.
	J. J. MOREAU	Mécanique rationnelle.
	B. CHARLES	Mathématiques pures.
	J. MOTTE.....	Biologie végétale.
	R. JOUTY	Physique.
	P. DUMONTET	Physique.
	R. LEGENDRE.....	Zoologie.
	I. ASSENMACHER	Physiologie animale.
	A. CASADEVALL	Chimie organique.

MM.	B. PISTOULET	Physique.
	Ch. ROUMIEU	Analyse supérieure.
	J. ROBIN	Physique.
	A. POTIER	Chimie minérale.
	R. LAFONT	Physique.
	R. JACQUIER	Chimie.
	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie.
	J. REGNIER	Chimie.
Mme	J. CHARLES	Mathématiques.
MM.	P. CAILLON	Physique.
	J. ROUZAUD	Chimie.
	Ch. SAUVAGE	Botanique.
	H. CHRISTOL	Chimie (E. N. S. I.).
	A. MARTINEAU	Mathématiques.
Mme	G. VERNET	Biologie animale.
M.	L. CECCHI	Physique.

Professeurs sans chaire :

Mme	M. L. DE POUQUES	Botanique (C. S. U. P.).
MM.	P. MURAOUR	Géophysique appliquée.
Mme	M. LAFON	Mathématiques.
MM.	M. MATTAUER	Géologie.
	G. TOURNE	Chimie.
	L. EUZET	Zoologie (C. S. U. P.).
	J. RÉMY	Géologie.
	H. ANDRILLAT	Astronomie.
	P. DEMANGEON	Géologie.
	A. BONNET	Botanique.
	M. SAVELLI	Physique.
	G. DELOUPY	Physique.
Mme	S. ROBIN	Physique.
MM.	L. GRAMBAST	Botanique.
	J. P. LAFON	Mathématiques.
Mme	Ch. DUBOUL-RAVAZET	Géologie (C. S. U. P.).
M.	E. GROUBERT	Physique.
Mme	H. GUASTALLA	Biologie physico-chimique.

Maîtres de conférences :

MM.	G. LAMATY	Chimie.
	R. GAUFRES	Chimie.
	F. PROUST	Géologie.
	A. BASSOMPIERE	Physique.
	R. MARTY	Psycho-physiologie.
	M. MAURIN	Chimie.
	J. J. SOULIER	Chimie (C. S. U. P.).
	J. PARIS	Zoologie.

Mlle	A. BAILLETTE.....	Mathématiques (C. S. U. P.).
MM.	P. MOLINO	Mathématiques.
	N. ROBY	Mathématiques (C. S. U. P.).
Mme	PARIS-PIREYRE.....	Physiologie végétale.
MM.	G. BOUGNOT	Physique.
	Y. GUITTON	Physiologie végétale (C. S. U. P.).
	F. BOMBRE.....	Physique (C. S. U. P.).
	C. PUISSEGUR.....	Biologie animale (C. S. U. P.).
	P. VIALLET	Chimie (C. S. U. P.).
	L. THALER	Géologie.
	N	Mathématiques (M. BOUIX).

Chargés d'enseignement :

MM.	M. LEFRANC	Mathématiques.
	A. STURER	Mathématiques.
	J. LEGRAND.....	Physiologie animale.

A MON MAITRE

MONSIEUR PIERRE SILBER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MONSIEUR MAURICE MAURIN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Hommages de profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA FEMME

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de M. le Professeur Pierre Silber.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître ma profonde et respectueuse gratitude pour tout ce que je lui dois. Sa bienveillante attention et ses innombrables conseils prodigués avec une délicate simplicité ont été pour moi une aide précieuse.

Ma reconnaissance va également à M. le Professeur Maurin pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches. Je ne saurais oublier l'aide qu'il m'a apportée après le départ de notre Maître à Paris.

Que M. Rohmer, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, qui a bien voulu parrainer et examiner ce travail, trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je suis tout spécialement reconnaissant à M. le Professeur Potier pour le grand honneur qu'il me fait d'accepter la présidence du jury de cette thèse et pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie M. le Professeur Falgueirettes d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Le C. N. R. S. m'a permis de poursuivre ces recherches ; je lui exprime toute ma reconnaissance.

Que tous mes camarades du laboratoire trouvent ici mes vifs remerciements pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Contribution à la chimie des trithiocarbonates alcalins (*)

par

Étienne PHILIPPOT,

Laboratoire de Chimie minérale C.
Faculté des Sciences de Montpellier (Professeur P. Silber (**)).

INTRODUCTION

Bien que Berzélius [1] ait signalé l'existence de trithiocarbonates d'anion CS_3^- dès 1826, nos connaissances sur ces sels comportent encore de sérieuses lacunes. Des études récentes ont d'ailleurs montré combien les sels de sodium et de potassium étaient restés mal connus [2], [3], [4], [5], [6].

Le but de notre travail était tout d'abord d'isoler les deux trithiocarbonates de rubidium et de césium, de pureté garantie pour qu'une étude systématique des propriétés des espèces chimiques devienne possible. A cette fin, nous avons repris et adapté la méthode qui a donné satisfaction pour le sel de sodium [7].

Une fois ces deux trithiocarbonates isolés à l'état anhydre, nous avons entrepris une étude parallèle de quelques propriétés de l'ensemble des trithiocarbonates alcalins, lithium excepté :

— stabilité thermique sous vide, en atmosphère inerte, en atmosphère d'oxygène et de gaz carbonique,

— hydrates des sels de rubidium et de césium (ceux de sodium et de potassium étaient déjà connus),

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier le 24 juin 1967 pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences Physiques.

(**) Nouvelle adresse : Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5^e.

— hydrolyse par la vapeur d'eau des quatre trithiocarbonates alcalins solides,

— ammoniacates de ces quatre trithiocarbonates,

— ammonolyse à température plus élevée de ces quatre sels solides.

L'ensemble des résultats ainsi établis permet une discussion des propriétés de cette série de sels alcalins, pour laquelle sont aussi prises en considération les caractéristiques infrarouges de l'anion CS_3^- .

I

GÉNÉRALITÉS. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. Dosages.

La gravimétrie des métaux alcalins comme sulfate neutre est très précise si l'on évite les pertes par projection lors de la mise en solution de la prise d'analyse, et lors de l'addition d'acide sulfurique (solution à 20 %). Le premier extrait sec est repris à l'acide sulfurique concentré, évaporé à nouveau, puis calciné à 800° C. Même pour les sels anhydres où l'hygroscopicité des produits est particulièrement gênante, l'erreur est inférieure à 1 %.

Les dosages de soufre sont moins précis. Nous confirmons les observations déjà faites par Maurin avec le sel de sodium [4], en ce qui concerne la détermination du soufre total par oxydation à l'aide d'eau oxygénée ammoniacale puis gravimétrie du sulfate de baryum.

A l'usage, les propriétés des trithiocarbonates alcalins se sont révélées telles que la détermination de la teneur en eau ou en ammoniac des échantillons est simple et précise aussi longtemps que la déliquescence a été évitée, il suffit de peser avant et après séjour jusqu'à poids constant dans un dessiccateur sous vide garni d'anhydride phosphorique.

Comme critère de pureté de nos produits, nous avons choisi leur teneur en élément alcalin et leur teneur en eau ou ammoniac, parce que les déterminations analytiques correspondantes sont très précises. Le choix se trouve justifié *a posteriori* par l'ensemble des résultats que nous avons accumulés au cours de notre étude : oxydation des sels solides par l'oxygène ; formation et dissociation des hydrates et des ammoniacates.

II. Thermogravimétrie.

La plus grande partie de nos essais a été effectuée à l'aide d'une thermobalance du type Léyaud pouvant, suivant le cas, fonctionner sous vide ou en atmosphère conditionnée, même corrosive (vapeur d'eau, ammoniac).

Tous les trithiocarbonates envisagés étant très hygroscopiques, il faut d'abord peser la nacelle vide, la remplir de l'échantillon à étudier en boîte sèche, puis le repeser dans un pèse substance préalablement taré. On met alors la nacelle dans le tube laboratoire aussi rapidement que possible après avoir fait un étalonnage approché de la thermobalance à l'aide d'un échantillon inerte de masse voisine. On élimine ensuite toute trace d'hydratation en maintenant à l'intérieur du tube laboratoire un vide primaire, à l'aide d'une pompe à palette pendant une ou deux heures jusqu'à poids constant.

Si l'on veut effectuer un essai sous un courant gazeux corrosif, on remplit d'abord la thermobalance de gaz inerte qui sert à protéger la partie « balance ». Le gaz protecteur est dirigé à travers cette partie balance, à contre-courant du gaz corrosif prévu. Une fois la pression atmosphérique rétablie à l'intérieur de l'enceinte on lance le débit du gaz réactif.

Les sensibilités d'enregistrement et le poids des échantillons mis en œuvre dépendent du type de réaction envisagée et du trithiocarbonate utilisé. Il en est de même des vitesses de chauffe. Précisons que ces dernières ont toujours été choisies lentes, 1,5 à 10° C par heure ; parfois nous avons dû effectuer des essais isothermes pour mieux distinguer deux réactions se produisant dans des domaines de température très voisins.

III. Radiocristallographie.

Les diagrammes Debye-Scherrer sont relevés à l'aide de diffractomètres à compteur avec le rayonnement monochromatique K_{α} du Cu. Les vitesses d'exploration sont en général de 3 à 4 mn par degré de Bragg suivant que l'on utilise le cristallobloc C. G. R. type 20 ou le kristalloflex 4 Siemens.

Les différents résultats de l'étude radiocristallographique sont rassemblés dans des tableaux indiquant :

a) les distances interréticulaires en angströms, d'après la relation $\lambda = 2d \sin \theta$ et en utilisant les tables de correspondance de Guinier [8],

b) les intensités relatives I_r , des raies principales, en attribuant 100 à la plus intense, même s'il s'agit d'un mélange. Celles des raies secondaires, qui sont souvent nombreuses et d'intensité variable, n'ont pas été chiffrées.

Les différentes précautions à prendre dans le cas général ainsi que la technique utilisée dans notre laboratoire avec des substances sensibles à l'humidité, ont déjà été décrites ailleurs [4].

Dans le cas particulier de notre étude radiocristallographique des ammoniacates des trithiocarbonates alcalins, leurs fortes tensions de vapeur nous amènent à utiliser pour la préparation des échantillons une petite enceinte, type « micro-manipulation », que l'on dessèche préalablement par de l'anhydride phosphorique, lequel est ensuite remplacé par de la potasse en pastille.

On fait ensuite un balayage d'ammoniac pendant deux ou trois heures pour établir une pression partielle convenable de ce gaz à l'intérieur de la boîte sèche, de manière à éviter la décomposition des ammoniacates lors de leur échantillonnage. Pour ce dernier, on utilise des porte-échantillons cadres [4] dont une face a été obturée à l'avance par une feuille d'aluminium ou de polyéthylène. Cette précaution évite tout décollement une fois la colle sèche.

IV. Spectrographie infra-rouge.

Les spectres infra-rouge sont obtenus à l'aide d'un appareil type I. C. Perkin-Elmer. Cet appareil, linéaire en nombre d'ondes, explore la région comprise entre 4 000 et 400 cm^{-1} .

La méthode utilisée pour l'obtention des spectres est celle des disques de bromure de potassium, selon une méthode préconisée par Corbridge [9]. Le bromure est le produit spécial pour usages spectrographiques, étuvé à 100° C, finement pulvérisé, puis séché pendant plusieurs jours au-dessus de 110° C.

Les substances examinées sont manipulées dans les conditions où elles ne se décomposent pas (boîte sèche ou hygrostat suivant le cas). Ces produits sont broyés et passés au tamis de 5 μ . 1 mg environ de substance est mélangé à 250 mg de bromure de potassium. Le mélange est broyé au mortier d'agate, puis comprimé sous 12 tonnes/ cm^2 pendant 3 mn environ.

Nous avons aussi examiné une série d'échantillons en suspension dans le Nujol. Aucun effet dû à la compression ou à une réaction avec le bromure de potassium n'a été décelé. Les spectres d'échantillons pastillés avec le bromure de potassium ou en suspension dans le Nujol sont identiques.

II

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES SELS ANHYDRES

I. Trithiocarbonate de sodium.

La méthode utilisée est celle indiquée par Yeoman [7] ; elle consiste à saturer d'hydrogène sulfuré une solution alcoolique d'éthylate de sodium, le sulfure acide ainsi formé réagit avec le sulfure de carbone pour donner le trithiocarbonate. Les produits isolés ont déjà été étudiés par Maurin [4] qui obtenait uniquement la forme rose à la préparation, et la forme brune par chauffe. Il nous est arrivé d'obtenir par cette méthode un mélange de ces deux formes allotropiques anhydres.

II. Trithiocarbonate de potassium.

La possibilité d'obtention, en milieu alcoolique, de deux formes cristallines de sel anhydre a déjà été signalée par Maurin [5], une forme mauve, dense bien cristallisée et une forme jaune floconneuse. Nous avons recherché les conditions permettant de préparer à volonté l'une ou l'autre de ces formes. Une série de préparation, avec pour variable la teneur en eau de la solution alcoolique de l'éthylate de potassium, permet de conclure à la formation de K_2CS_3 jaune en milieu anhydre. Si la teneur en eau de l'alcool atteint 3 à 4 % en volume, c'est l'hydrate qui est formé, hydrate qui donne K_2CS_3 mauve par déshydratation sous vide en présence d'anhydride phosphorique. Cette dernière variété cristalline, seule, sera utilisée dans toutes nos études.

III. Trithiocarbonate de rubidium et de césium.

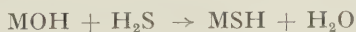
Deux méthodes de préparation ont été essayées pour ces sels, qui diffèrent essentiellement par le choix des matériaux de départ. L'une utilise le sulfate que l'on obtient de manière courante avec un degré de pureté élevé et qui ne s'altère pas à l'atmosphère. L'autre a pour point de départ les hydroxydes commerciaux de degré de pureté assez bien défini, 99 et 99,7 % pour les hydroxydes de rubidium et de césium respectivement, l'impureté principale étant le carbonate alcalin correspondant. On sait que ces hydroxydes sont très sensibles à l'eau et au gaz carbonique.

A. PRÉPARATION A PARTIR DU SULFATE

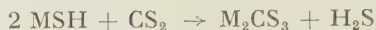
10 g environ de ce sulfate sont solubilisés dans 100 cm³ d'eau distillée, préalablement bouillie pour éliminer le gaz carbonique dissout. L'ensemble des manipulations est conduit sous un courant d'hydrogène de 100 cm³/mn pour maintenir une atmosphère réductrice au-dessus de la solution. Dans ces conditions, on ajoute une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de baryum.

Le sulfate de baryum insoluble précipite. La filtration de cette suspension permet l'isolement d'une solution d'hydroxyde alcalin que l'on concentre à quelques centimètres cubes par chauffage vers 50-60° C, toujours sous courant d'hydrogène. Une nouvelle filtration élimine tout précipité qui peut parfois se former et on dilue alors le filtrat dans 100 cm³ d'alcool éthylique.

Cette solution est saturée d'hydrogène sulfuré par barbotage de ce gaz pendant une demi-heure et après addition de sulfure de carbone en excès, on chauffe l'ensemble à reflux pendant deux ou trois heures à une température de 60-70° C. Dans ces conditions on forme dans un premier stade :



puis par addition de CS_2



Les trithiocarbonates alcalins ainsi obtenus sont de pureté variable car la baryte utilisée a une teneur non négligeable en carbonate, d'où une première source d'impureté lors de la précipitation du sulfate de baryum. Par ailleurs, l'opération de concentration des solutions d'hydroxyde est lente. Les risques de carbonatation supplémentaires sont considérables et de plus, les solutions concentrées de ces hydroxydes réagissent légèrement avec le verre à la température où nous opérons. On perd finalement le bénéfice lié à la mise en œuvre du composé alcalin de haute pureté.

B. PRÉPARATION A PARTIR DE L'HYDROXYDE

On traite directement l'hydroxyde du commerce en solution alcoolique, comme il est indiqué auparavant.

Dans le cas du rubidium, il y a une grande différence de solubilité dans l'alcool entre le carbonate et l'hydroxyde. En fait, le carbonate peut être considéré comme insoluble dans l'alcool absolu, on l'élimine donc par filtration avant traitement de la solution par l'hydrogène sulfuré. L'opération est effectuée par simple filtration en boîte sèche, sous atmosphère conditionnée exempte d'anhydride carbonique.

Pour le sel de césium, nous avons rapidement constaté au cours de notre étude la très faible solubilité (0,8 g pour 100 cm^3) du trithiocarbonate de césium dans l'alcool éthylique absolu. Le carbonate de césium étant par contre assez soluble (10), nous purifions le trithiocarbonate obtenu dans nos préparations par plusieurs lavages successifs à l'alcool éthylique. Le carbonate, seule impureté importante possible, est donc éliminé ici en fin de préparation.

L'expérience montre que le degré de pureté des trithiocarbonates préparés de la sorte n'est pas inférieur à celui des mêmes composés préparés à partir des sulfates dimétalliques purs, au contraire.

Suivant les conditions expérimentales mises en œuvre pour préparer les solutions alcooliques, et plus particulièrement suivant la teneur en eau de ces solutions, on obtient pour les sels de rubidium et de césium des produits cristallins qui se différencient nettement par leur couleur.

Si les réactifs sont choisis aussi anhydres que possible (alcool éthylique Prolabo anhydre, R. P.), nous isolons un produit cristallisé de couleur rose pour le trithiocarbonate de rubidium, rose pâle pour le trithiocarbonate de césium.

Si la solution alcoolique initiale renferme de 1 à 5 % d'eau en volume, nous obtenons alors des produits d'aspect mieux cristallisé, parfois sous forme de longues aiguilles, de couleur rouge brique pour le trithiocarbonate de rubidium, rose violacé pour le trithiocarbonate de césium.

IV. Passage aux sels anhydres. Conditions de manipulation.

Les trithiocarbonates sont très avides d'eau et ils retiennent de l'alcool. Ils sont placés dans un dessiccateur sous vide en présence d'anhydride phosphorique, jusqu'à poids constant.

Les produits obtenus en milieu aussi anhydre que possible, que nous appellerons pour faciliter la suite de notre exposé « produits A » ne changent pratiquement pas de couleur au séchage.

Par contre, les produits de préparation en milieu hydro-alcoolique changent nettement de couleur et deviennent rose-orange pour le trithiocarbonate de rubidium et rose foncé pour celui de césium, nous les appellerons « produits B ».

Ces changements de couleur par dessiccation des produits préparés en milieu hydro-alcoolique, les différences de couleur entre produits préparés soit en milieu « sec », soit en milieu hydro-alcoolique, rappellent des phénomènes comparables qui se produisent avec les trithiocarbonates de sodium et de potassium, où ils correspondent à l'existence de deux formes cristallines, ou bien à la déshydratation d'une phase hydratée définie.

Avec rubidium et césium, quelle que soit la couleur du produit arrivé à poids constant en dessiccateur, l'analyse chimique montre qu'il s'agit d'un trithiocarbonate anhydre, dont le degré de pureté est au moins égal à 99 et 99,6 % pour les sels de rubidium et de césium respectivement.

Nous allons tout d'abord caractériser ces sels anhydres par leurs diagrammes Debye-Scherrer.

Du fait de leur extrême hygroscopicité, ces sels doivent être conservés à l'abri de l'humidité, et manipulés dans des boîtes sèches à l'intérieur desquelles on place de la potasse en pastille pour absorber aussi le gaz carbonique. L'homogénéisation de l'atmosphère est assurée à l'aide d'un ventilateur, l'expérience ayant montré que de la vapeur d'eau se maintient localement en l'absence d'un brassage continu de l'atmosphère.

V. Analyse radiocristallographique.

Les diagrammes Debye-Scherrer de ces produits anhydres sont généralement de très mauvaise qualité.

Pour les échantillons de produits A et B de chaque trithiocarbonate, soumis à l'examen X, nous observons des spectres Debye-Scherrer différents. On remarquera cependant que les diagrammes des produits A contiennent les principales raies de diffraction rencontrées dans les diagrammes des produits B.

Si on chauffe sous vide des échantillons de poids connu de ces produits à des températures de l'ordre de 150 à 180° pendant 48 h, on constate

qu'il n'y a aucune variation de poids et que leur teneur en élément alcalin demeure fixe. Leurs diagrammes Debye-Scherrer sont par contre, nettement améliorés, sans aucun changement pourtant dans la position et l'intensité relative des raies principales. La figure 1 est un exemple du résultat obtenu lors d'un tel traitement pour les produits A (fig. 1-2) et B (fig. 1-1) correspondant au sel de rubidium.

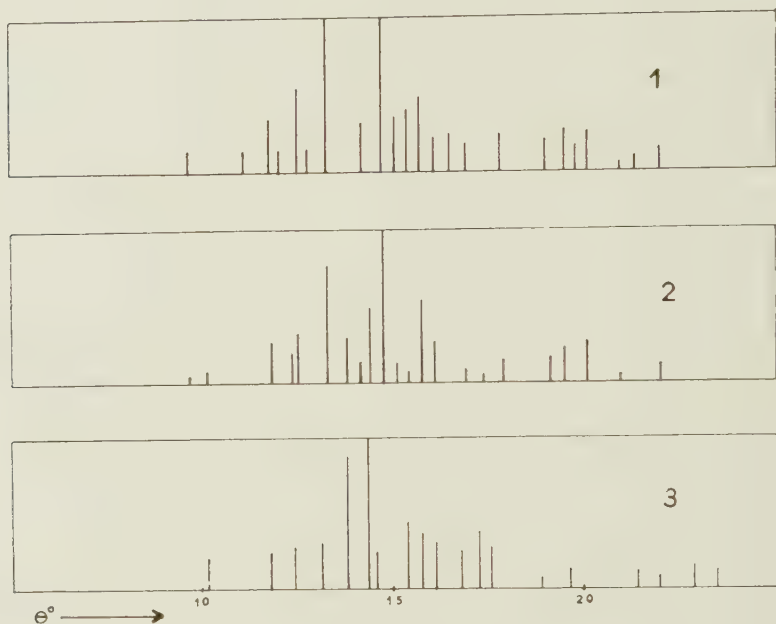


Fig. 1.

- 1 Spectre Debye-Scherrer des « Produits B ».
- 2 Spectre Debye-Scherrer des « Produits A ».
- 3 Spectre Debye-Scherrer des « Produits A ou B » chauffé à 250° C sous vide.

Un traitement thermique conduit de la même manière mais à une température plus élevée, $250 \pm 10^\circ \text{C}$, ne donne pas de modification pondérale et de teneur en alcalin, mais conduit à des radiogrammes semblables pour les produits A et B (fig. 1-3). Il apparaît donc que ce traitement permet d'isoler une phase cristalline unique de composition M_2CS_3 qui apparaissait déjà dans le diagramme du produit A (fig. 1-2).

Le diagramme final et celui du produit B (fig. 1-1) sont entièrement différents. On peut donc penser avoir isolé deux variétés cristallines distinctes pour chacun des trithiocarbonates étudiés. L'une s'obtient directement à l'état pur à partir de la préparation en milieu hydro-

alcoolique après séchage sous vide de celle-ci en présence d'anhydride phosphorique jusqu'à poids constant et on l'appellera : variété I.

L'autre s'obtient par traitement thermique sous vide à 250° C pendant une durée d'au moins 8 jours des produits A et B obtenus dans les deux types de préparation, nous l'appellerons variété II.

L'existence de deux formes cristallines anhydres, pour le trithiocarbonate de rubidium et pour celui de césium, est confirmée par les cycles d'hydratation et de déshydratation en ce qui concerne la forme I, les cycles de fixation d'ammoniac et de dissociation des ammoniacates en ce qui concerne la forme II, cycles qui sont décrits plus loin et qui ont été fort utiles pour isoler ces différentes formes à l'état pur et pour préciser les conditions de leur formation en milieu hydro-alcoolique plus ou moins pauvre en eau.

En effet, lors de la préparation des trithiocarbonates considérés, l'eau présente dans le solvant joue un rôle important puisqu'elle conditionne la nature des variétés cristallines obtenues. On peut considérer dans certaines limites deux cas extrêmes : celui des concentrations en eau égales ou supérieures à 5 % qui conduisent comme produit final anhydre à la variété I pure ; celui des solutions choisies le plus anhydre possible au départ qui conduisent à un produit final anhydre contenant les variétés I et II. En fait, on ne reste pas en milieu rigoureusement anhydre dans ce dernier cas, puisque la première réaction utilisée produit de l'eau suivant :



et explique la présence dans le produit final anhydre des variétés I et II.

Il existe donc pour chacun des trithiocarbonates de rubidium et de césium anhydres deux variétés cristallines que nous avons appelées I et II et dont les tableaux I à IV donnent les caractéristiques de leurs diagrammes de diffraction aux rayons X.

TABLEAU I

Rb_2CS_3 rose-orange variété I.

d	I	d	I	d	I	d	I
4,57		3,015	100	2,466	80	1,829	
4,46		2,947	35	2,342		1,685	
3,95		2,891	40	2,302		1,6325	
3,75	35	2,829	50	2,268		1,5764	
3,66		2,769		2,236		1,4934	
3,545	60	2,696		2,116		1,4355	
3,335	100	2,634		2,051			
3,118	30	2,506		1,843			

TABLEAU II
 Rb_2CS_3 rose variété II.

d	I	d	I	d	I	d	I
4,37		3,097	100	2,665		2,106	
3,76		3,056		2,590	40	2,086	
3,57		2,910	45	2,533	30	1,983	
3,38	30	2,829	40	2,378		1,932	
3,30	90	2,769	30	2,290		1,688	

TABLEAU III
 Cs_2CS_3 rose foncé variété I.

d	I	d	I	d	I	d	I
4,84		3,130	80	2,533	25	1,928	
4,46	25	3,066		2,372		1,879	
4,00		2,947	55	2,319		1,674	
3,77		2,855		2,285		1,604	
3,66	25	2,769		2,145	25	1,584	
3,48	85	2,728		2,097	25		
3,335	100	2,569		2,000			

TABLEAU IV
 Cs_2CS_3 rose pâle variété II.

d	I	d	I	d	I	d	I
4,92		3,151	50	2,665	32	2,038	
4,57	15	3,076		2,342		1,932	
3,79	17	2,966		2,296		1,909	
3,50	100	2,947		2,149		1,840	
3,348	17	2,728	14	2,111			

VI. Étude infra-rouge.

Par similitude avec l'ion carbonate, et comme l'ont déjà montré les travaux de Gallow, Krebs et Müller [11], on peut concevoir pour les vibrations normales de l'ion trithiocarbonate libre la représentation du point D_{3h} .

$$\Gamma = A'_1 + A'_2 + 2 E'$$

Les récents travaux de Müller [12] permettent d'envisager les valeurs

moyennes suivantes pour les vibrations normales dans le plan de l'ion CS_3^- dans les trithiocarbonates solides :

520 cm^{-1}	ν_1 (A'_1)	Vibration de valence CS symétrique.
905 cm^{-1}	ν_3 (E')	Vibration de valence CS asymétrique.
320 cm^{-1}	ν_4 (E')	Vibration de déformation de CS_3^- dans le plan.

La vibration de déformation hors du plan, ν_2 , se trouvera dans la région de ν_1 avec des inversions possibles quant à sa position par rapport à ν_1 lorsque celle-ci sera présente dans le spectre. La vibration ν_1 étant inactive en infra-rouge, n'apparaît que par diminution de symétrie de l'ion CS_3^- et reste, en intensité, très inférieure à ν_2 , ce qui doit permettre une attribution facile.

Le tableau V rassemble les résultats obtenus pour les différents trithiocarbonates alcalins dans la zone couverte par notre appareil, c'est-à-dire 4 000-400 cm^{-1} .

TABLEAU V

Spectres infra-rouge de trithiocarbonates alcalins.

	ν_1 cm^{-1}	ν_2 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}
Na_2CS_3		510	910 épaulement <i>890</i>
K_2CS_3	540	510	903 épaulement <i>885</i> 870 épaulement très faible en intensité
Rb_2CS_3	535	510	910 épaulement <i>885</i>
Cs_2CS_3	535	520	905 épaulement <i>880</i>

Remarque. — La valeur en caractère italique correspond à la bande de plus grande intensité.

Mise à part la fréquence ν_1 du sel de sodium qui n'a pas été repérée, les spectres de tous ces sels se ressemblent. Pour les 4 sels anhydres, la bande ν_3 , qui est celle de plus grande intensité, est large et présente un épaulement. Notons aussi qu'on ne constate aucune différence notable dans les spectres des deux variétés cristallines I et II de chacun des sels étudiés.

Nous reviendrons sur ces spectres à propos de ceux des sels hydratés correspondants.

III

STABILITÉ THERMIQUE DES TRITHIOCARBONATES ANHYDRES.
ACTION DE L'OXYGÈNE ET DU GAZ CARBONIQUE

Avant d'entreprendre l'étude des réactions entre trithiocarbonates solides et différents gaz, il était indispensable de déterminer le domaine de stabilité thermique de ces sels, et de préciser éventuellement la nature de leurs produits de pyrolyse.

I. Stabilité thermique sous vide ou en atmosphère inerte des trithiocarbonates anhydres.

Les sels de potassium, rubidium et césium ont un comportement thermique différent de celui du sel de sodium. Nous exposerons donc séparément les résultats qui les concernent.

A. TRITHIOCARBONATE DE SODIUM

Une première étude [4] avait déjà montré que ce sel se décompose sous vide au-dessus de 140°C avec dégagement de sulfure de carbone, et que, moyennant certaines précautions, il était possible de préparer de la sorte du sulfure disodique.

Nous avons commencé à étudier la thermolyse de ce sel sous une atmosphère de gaz inerte. Les résultats obtenus nous ont fait envisager la réversibilité de la décomposition et nous ont amenés à réexaminer la décomposition sous vide.

1^o Comportement thermique en atmosphère inerte. Cette manipulation est conduite avec balayage de 40 à 50 cm³ par minute de gaz inerte à l'intérieur de la thermobalance pendant toute la durée de l'étude avec les précautions déjà signalées. L'échantillon pèse 417 mg et la vitesse de montée de température est de 5°C/h . Dans ces conditions, la décomposition ne commence pas avant $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$; elle se poursuit régulièrement au-dessus jusqu'à une température voisine de 280°C à partir de laquelle on n'observe plus aucune variation de masse. La perte de poids expérimentale est de 134,6 mg, perte nettement inférieure à celle correspondant au passage au sulfure disodique. Le résidu n'est pas homogène ; il présente une zone inférieure blanche surmontée d'une zone jaune verdâtre. L'examen radiocristallographique de ces deux fractions nous a permis d'identifier le sulfure disodique dans la première zone et une majorité de disulfure de sodium, Na_2S_2 [13] dans la deuxième zone.

La présence du disulfure peut être expliquée par une réaction secondaire entre les produits de la réaction et le sulfure de carbone qui diffuse lentement à travers la masse de l'échantillon. Nous verrons d'ailleurs plus loin que la décomposition thermique du trithiocarbonate de sodium en atmosphère de sulfure de carbone conduit à la formation de disulfure de sodium. Les conditions à choisir pour l'obtention d'un produit final exempt de disulfure doivent donc tendre à éliminer rapidement le sulfure de carbone du milieu. Les conditions suivantes donnent satisfaction : tamisage de la poudre à 40 μ , montée de température de 5 à 10° C/h, plus fort débit gazeux de balayage compatible avec la sensibilité et l'amortissement de la thermobalance : 300 cm³/mn.

2° Réversibilité de la réaction de décomposition du trithiocarbonate de sodium.

Le sulfure disodique utilisé provient de la décomposition thermique sous vide entretenu d'un échantillon de trithiocarbonate de sodium. Le sulfure de carbone gazeux est amené à son contact dans la thermobalance par entraînement à l'aide d'un gaz inerte, azote R, traversant un barboteur contenant 100 cm³ de sulfure de carbone liquide (tension de vapeur du sulfure de carbone liquide à 20° C, 300 mm de mercure).

Un premier essai effectué à la température du laboratoire révèle une augmentation de poids assez rapide. L'examen radiocristallographique du produit met en évidence la formation de trithiocarbonate de sodium, forme brune. Mais dans ces conditions, la réaction



n'est pas totale. Elle le devient à température plus élevée.

La figure 2 schématise un essai effectué avec 155 mg de sulfure Na₂S et avec une montée de température de 5°/h :

AB : formation du trithiocarbonate de sodium ; la réaction est totale vers 110° C ;

BC : domaine de stabilité du trithiocarbonate anhydre (110-180° C) ;

CD : décomposition du trithiocarbonate anhydre (180-280° C).

La perte de poids CD est nettement inférieure à celle pouvant correspondre à un retour au sulfure disodique. L'examen radiocristallographique de l'échantillon verdâtre permet d'identifier la présence du disulfure de sodium qui domine et de traces de sulfure disodique. En fait, la perte de poids expérimentale est en effet supérieure de 5 % environ à celle attendue pour un passage quantitatif au disulfure de sodium.

Il est donc confirmé qu'une pression élevée de sulfure de carbone favorise la formation de disulfure Na₂S₂. Inversement, la pureté du sulfure est bien liée à la vitesse d'élimination du sulfure de carbone produit lors de la décomposition thermique selon $\text{Na}_2\text{CS}_3 \rightarrow \text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S}$.

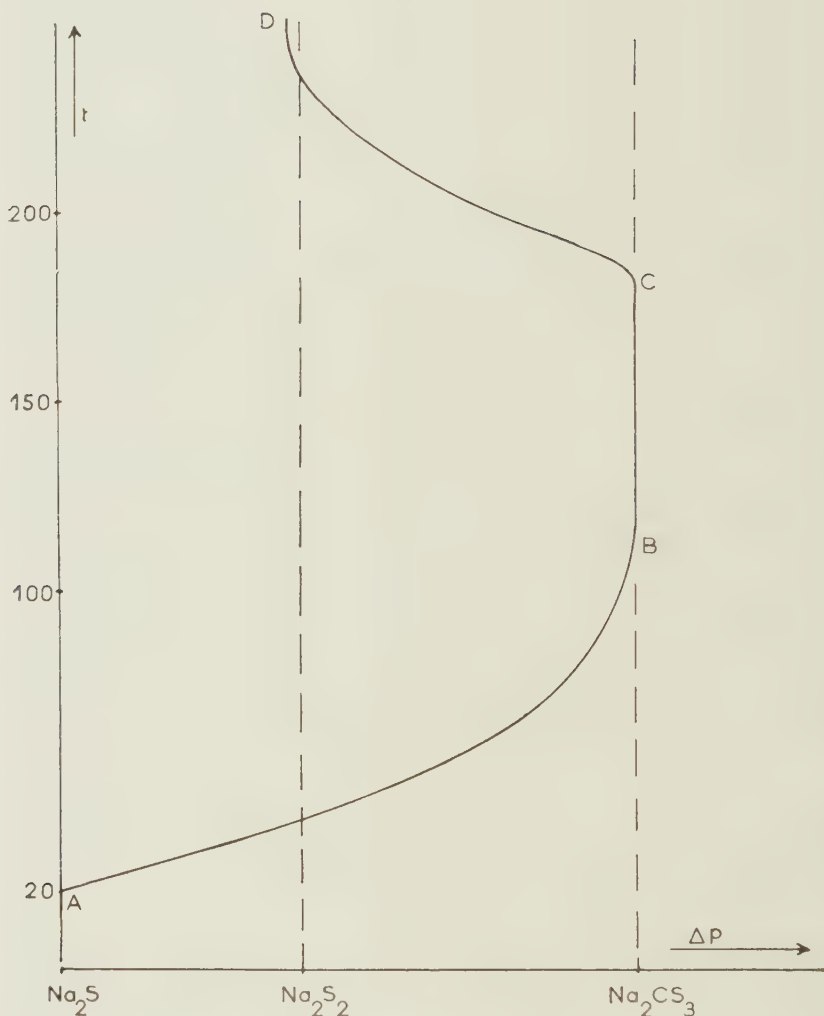


Fig. 2. — Thermogramme du sulfure disodique sous courant de sulfure de carbone.

3^o Étude de l'équilibre en vase clos.

Les études précédentes nous ont permis de conclure à l'existence d'un domaine de température où l'équilibre :



peut être réalisé. Nous avons essayé d'en préciser les limites. A cette fin, nous avons repris les mesures de tension de dissociation du trithiocarbo-

nate de sodium en vase clos déjà envisagées par Maurin [4]. Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé par ce dernier mis à part le four qui est remplacé par un bain d'huile silicone de régulation de température plus fine à l'aide d'un thermomètre à contact. L'élément chauffant est alors un thermoplongeur, l'homogénéisation de température du liquide est assurée par agitation permanente à l'aide d'une barrette magnétique. Environ 2 g de sel anhydre sont mis en œuvre dans chaque essai et les pressions sont lues avec un cathétomètre au 1/100 de millimètre.

Le domaine de température où l'équilibre est possible se trouve être très étroit, entre 145 et 175° C. En effet, en augmentant graduellement la température de 5 en 5° C toutes les 48 h à partir de 100° C, on ne décèle aucune tension de vapeur avant 145° C. Au-dessus de 175° C, on s'aperçoit que les tensions de vapeur croissent très rapidement mais ne deviennent plus nulles après refroidissement du ballon à la température ambiante. Compte tenu de ce qui précède, on peut penser qu'à cette température la réaction secondaire de formation de disulfure de sodium se manifeste.

Nous avons alors essayé de déterminer les tensions d'équilibre entre 145 et 175° C, mais les équilibres sont très longs à atteindre, un mois environ, et les mesures souvent entachées d'erreurs dues à la lenteur de l'expérience : entrée d'air en particulier.

Deux essais permettent toutefois de donner une idée de ces tensions d'équilibre. Nous avons placé deux ballons A et B respectivement à 159 et 174° C ; on obtient comme tension d'équilibre :

$$\text{A} \dots 1,60 \pm 0,05 \text{ mm/Hg} \dots 159 \pm 1^\circ \text{ C}$$

$$\text{B} \dots 3,90 \pm 0,10 \text{ mm/Hg} \dots 174 \pm 1^\circ \text{ C}$$

Puis, nous avons interverti les températures des deux ballons :

$$\text{A} \dots 4,00 \pm 0,10 \text{ mm/Hg} \dots 174 \pm 1^\circ \text{ C}$$

$$\text{B} \dots 1,65 \pm 0,05 \text{ mm/Hg} \dots 159 \pm 1^\circ \text{ C}$$

La concordance des résultats est satisfaisante et permet donc de penser que le système étudié donne bien lieu, dans un domaine très étroit de température, 145-175° C, à l'équilibre réversible suivant :



Conclusions :

En atmosphère inerte, le trithiocarbonate de sodium se décompose au-dessus de 175° C avec formation de sulfure disodique et dégagement de sulfure de carbone. Mais une réaction secondaire fournit du disulfure Na_2S_2 en proportion qui varie avec la vitesse d'évacuation par le balayage gazeux du sulfure de carbone formé.

Dans les conditions où cette réaction parasite ne se produit pas, le système :



est réversible. Le sulfure de carbone réagit ainsi quantitativement avec le sulfure disodique entre 110 et 180° C.

Opérant avec du trithiocarbonate pur mis sous vide, des états d'équilibre reproductibles sont atteints en vase clos entre 145 et 175° C (4 mm de mercure à 174° C). Au-dessus, les tensions de sulfure de carbone s'élèvent fortement avec la température et le milieu est perturbé par la réaction secondaire.

B. TRITHIOCARBONATES DE POTASSIUM, RUBIDIUM, CÉSIIUM

Les propriétés manifestées par ces sels dans leur comportement thermique, différentes de celles du sel de sodium, limitent ici notre étude à la détermination des points de fusion et à l'étude du comportement thermique sous vide.

1° Détermination des points de fusion.

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Quelques milligrammes de sel sont scellés sous vide dans des microtubes en verre spécial et de forme aplatie. On élève progressivement la température de l'échantillon à l'aide d'un rhéostat. Ces différentes fusions ne sont pas franches mais « pâteuses », d'où une incertitude de plusieurs degrés sur les températures ainsi déterminées.

On retrouve pour le sel de potassium la température proposée par Maurin [6] : $310 \pm 5^\circ \text{C}$. Pour les deux autres trithiocarbonates, les températures sont respectivement de 340 et $385 \pm 5^\circ \text{C}$ pour les sels de rubidium et de césium.

2° Comportement thermique sous vide.

Dans l'étude thermique sous vide, nous utilisons des échantillons de masse voisine de la millimole sous un vide dynamique de 10^{-4} à 10^{-5} mm/Hg. Les montées de températures sont de 10°C/h . Dans ces conditions aucune tension n'apparaît avant la fusion de ces sels. Après cette fusion sous vide, le liquide obtenu est noir et les pertes de masse obtenues dans les différents essais effectués sont irrégulières et non reproductibles. Le résidu final après refroidissement est un solide noir compact, très difficile à décoller de la nacelle, généralement amorphe aux rayons X, contenant vraisemblablement une forte proportion de polysulfure formé par réaction entre le sulfure de carbone dégagé au sein de l'échantillon et le trithiocarbonate fondu (voir les études de Maurin [6] pour le sel de potassium).

En résumé, les trithiocarbonates de rubidium et de césium comme celui de potassium, ne développent pas de tension de vapeur mesurable avant la fusion.

II. Action de l'oxygène sec.

Le comportement thermique en présence d'oxygène est identique pour tous les trithiocarbonates alcalins envisagés, seule varie la température de début d'oxydation. Cette dernière augmente avec la dimension du cation, 145, 180, 220, 245° C pour les sels de sodium, potassium, rubidium et césium respectivement. Cette oxydation, après un début assez lent, s'accélère rapidement avec la température jusqu'à inflammation de l'échantillon. Cette inflammation s'accompagne parfois de projections qui faussent la variation de masse attendue, et que l'on peut éviter en coiffant la nacelle d'un couvercle de porcelaine.

Cette oxydation conduit au sulfate neutre alcalin correspondant suivant la réaction :



ce passage est confirmé par examen radiocristallographique des produits résiduels et par calcul de la perte pondérale de l'échantillon de départ. Le dégagement gazeux de SO_2 est très facilement identifié, en début de réaction, au moment de l'inflammation. Des essais ont été effectués pour trouver des conditions dans lesquelles l'oxydation totale en sulfate se ferait sans projections, en opérant par voie isotherme à des températures inférieures à celle d'inflammation. Une légère variation de poids manifeste bien un début de réaction, après quoi l'oxydation s'arrête assez rapidement.

Cette réaction est très utile pour le dosage de l'élément alcalin dans le trithiocarbonate M_2CS_3 . Si on prend la précaution d'utiliser des creusets de hauteur importante (6 à 8 cm) avec couvercle, on atteint une bonne précision, comparable à celle obtenue par attaque sulfurique.

III. Action du gaz carbonique.

Le comportement thermique en présence de gaz carbonique n'est pas identique pour tous les trithiocarbonates alcalins étudiés et reste partiellement non élucidé.

Des quatre trithiocarbonates, seul celui de sodium réagit d'une manière simple, pour celui de potassium on ne connaît que le produit final et pour ceux de rubidium et de césium on n'obtient aucun composé simple en fin de réaction.

Les conditions expérimentales sont identiques pour tous nos essais : débit de 100 cm³/mn de gaz carbonique durant toute la manipulation, montée de température de 5° C/h, échantillons de masse équivalente à la millimole.

Le sel de sodium réagit dès 30° C et on observe à 160° C un palier de masse constante. Le calcul de la variation expérimentale de masse et l'analyse radiocristallographique mettent en évidence la formation de carbonate de sodium.

Le sel de potassium reste stable en atmosphère de gaz carbonique jusqu'à une température de 80° C. A ce stade on observe une variation de masse de l'échantillon jusqu'à un palier constant pour une température voisine de 200° C. Un changement de pente (à 120° C) dans l'enregistrement du thermogramme permet de penser à la formation d'un composé intermédiaire qui n'a pas encore été précisé avec certitude.

Les sels de rubidium et de césium restent stables en présence de gaz carbonique jusqu'à des températures respectives de 150 et 170° C. Pour les deux sels, les pourcentages de perte de masse sont variables d'un essai à l'autre. Ces résultats non reproductibles sont dus en grande partie à la fusion des produits de réaction. Dans ces conditions le liquide peut être le siège de réactions secondaires complexes et le contact entre gaz carbonique et trithiocarbonate restant est gêné.

En conclusion, deux faits nets méritent d'être soulignés :

1° Les trithiocarbonates restent inertes à l'action du gaz carbonique jusqu'à une température qui est d'autant plus élevée que le rayon du cation alcalin est plus grand. Nous avons déjà trouvé cette progression lorsque le réactif est l'oxygène. Comme nous le verrons plus loin, elle se retrouve aussi avec la vapeur d'eau et l'ammoniac.

2° Il apparaît que les trithiocarbonates sont particulièrement sensibles à l'action du gaz carbonique. Le sel de sodium réagit dès 30° C. Pour l'étude des propriétés de ces sels, il est indispensable de veiller à ce que les enceintes et les réactifs soient exempts de ce gaz.

IV

SYSTÈME M_2CS_3 solide — H_2O vapeur

Trois hydrates, à 2, 3, 4 molécules d'eau ont été isolés précédemment pour le trithiocarbonate de sodium [4], et un monohydrate pour le sel de potassium [6]. Nous avons étudié par des méthodes comparables, le comportement des sels de rubidium et de césium en présence de vapeur d'eau.

I. Essais préliminaires.

Pour dégrossir les domaines de pression qui permettent l'étude de l'hydratation progressive des trithiocarbonates du rubidium et de césium, nous avons procédé à deux séries d'essais préliminaires.

1° La première a été effectuée en *hygrostat*, dans des dessiccateurs contenant différents hydrates salins de tension de vapeur d'eau connue à 20° C.

a) Chlorure de strontium hexahydraté dont la tension de dissociation à 20° C est 5,8 mm de mercure. Les trithiocarbonates étudiés fixent la vapeur d'eau très rapidement pour devenir rouge brique dans le cas du sel de rubidium, avec prise en masse des cristallites laissant présager un début de passage à la solution saturée, et rose violacé pour le sel de césium, la poudre restant parfaitement mobile, sans phénomène d'agré-gation ou de collage.

b) Iodure de sodium bihydraté dont la tension de dissociation à 20° C est de 2 mm de mercure. La fixation d'eau se ralentit dans les deux cas et ne va pas jusqu'à l'apparition de solution saturante comme dans le cas précédent pour le trithiocarbonate de rubidium. L'augmentation de poids des échantillons correspond chaque fois à la formation d'un mono-hydrate.

2° La seconde série d'essais préliminaires est effectuée par pesée continue en utilisant une thermobalance sous courant gazeux humide. L'échantillon est maintenu dans un courant gazeux de pression partielle de vapeur d'eau connue établie par passage dans une colonne d'iodure de sodium bihydraté ou barbotage dans une solution d'acide sulfurique de concentration déterminée. Dans ce dernier cas on utilise les courbes de Greenwalt [14] qui lient la densité de ces solutions à la concentration et la concentration à la tension de vapeur d'eau pour une température donnée.

Si ces tensions de vapeur d'eau ne dépassent pas 4 mm de mercure à 20° C, les thermogrammes présentent un palier pour une teneur en eau définie qui est pratiquement de une mole par mole de sel anhydre, ce qui correspond aux formules $\text{Rb}_2\text{CS}_3, 1 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{CS}_3, 1 \text{ H}_2\text{O}$.

II. Hydratation isotherme des sels anhydres.

1° *Mode opératoire* : Un tube rodé renferme 30 à 40 cm³ de solution aqueuse sulfurique au-dessus de laquelle est disposé un pèse-filtre taré qui renferme de 500 mg à 1 g de sel. L'étude porte uniquement sur la variété I des sels de rubidium et de césium. La raison de ce choix est explicitée dans la conclusion du chapitre. On fait une première fois le vide pour dégazer la solution sulfurique qui est agitée à l'aide d'une barrette magnétique. Après quoi on parfait le vide et on place le tube en thermostat.

Nous admettons que l'équilibre de tension est atteint si deux pesées de l'échantillon espacées de 24 h concordent au 1/2 mg près, ce qui entraîne une erreur maximale de 2/100 de mole d'eau dans la détermination du degré d'hydratation. On détermine alors les tensions de vapeur d'eau par la méthode de Greenwalt.

TABLEAU VI
Hydratation de Rb₂CS₃.

Poids de solide mis en œuvre	Durée jours	Compo- sition	Densité de la solution sulfurique	<i>f</i>	Observations
Série I : 740,9 mg		0 H ₂ O			
	↓ 4	0,005	1,730	0,10	
	↓ 2	0,03	1,702	0,15	
	↓ 2	0,95	1,647	0,42	
	↓ 2	1,00	1,602	0,83	
	↓ 2	1,005	1,447	4,40	
	↑ 2	1,005	1,469	3,71	composition fixe
	↑ 2	1,00	1,489	3,12	
	↑ 2	1,00	1,559	1,53	
	↑ 2	1,00	1,653	0,38	
	4	1,00	1,653	0,38	
	↑ 2	0,92	1,689	0,22	
	3	0,91	1,689	0,22	
	↑ 2	0,70	1,691	0,20	
	↑ 3	0,19	1,700	0,16	
	4	0,17	1,699	0,16	
	↑ 5	0,145	1,703	0,15	
	↑ 7	0,005	1,740	0,03	
Série II : 651,8 mg		0 H ₂ O			
	↓ 3	0,02	1 706	0,14	
	↓ 3	0,04	1,685	0,22	
	↓ 4	0,05	1,676	0,255	
	↓ 3	0,08	1,665	0,31	
	↓ 3	0,085	1,658	0,35	
	↓ 3	0,12	1,646	0,42	
	↓ 3	0,38	1,644	0,435	
	3	0,80	1,644	0,435	
	↓ 4	1,00	1,630	0,55	
	↓ 2	1,00	1,615	0,69	
	↓ 2	1,00	1,584	1,08	composition fixe
	↓ 2	1,00	1,543	1,82	
	↓ 2	1,00	1,516	2,39	
	↑ 2	1,00	1,591	0,97	
	↑ 2	1,00	1,646	0,43	
	↑ 2	1,00	1,651	0,39	
	↑ 4	0,99	1,662	0,34	
	↑ 5	0,965	1,674	0,27	
	↑ 4	0,80	1,690	0,21	
		0	tiré		
			sous vide		

Après chaque pesée qui est nécessairement précédée d'une rentrée d'air dans le tube laboratoire, la solution sulfurique est agitée et dégazée.

Toutes ces opérations se renouvellent après chaque modification de concentration de la solution sulfurique.

2° *Résultats expérimentaux* : Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans les tableaux VI et VII. La flèche descendante ou montante

TABLEAU VII
Hydratation de Cs_2CS_3 .

Poids de solide mis en œuvre	Durée jours	Compo- sition	Densité de la solution sulfurique	<i>f</i>	Observations
Série I : 738,8 mg		0 H_2O			
	4 ↓	0	1,720	0,10	
	2 ↓	0,02	1,706	0,14	
	2 ↓	0,08	1,687	0,22	
	2 ↓	0,175	1,680	0,245	
	2 ↓	0,275	1,678	0,25	
	2 ↓	0,64	1,678	0,25	
	2 ↓	0,80	1,678	0,25	
	3 ↓	1	1,630	0,55	
	2 ↓	1	1,530	2	
	2 ↓	1,005	1,480	3,4	composition fixe
	2 ↓	1	1,454	4,17	
	2 ↓	1	1,420	5,24	
	2 ↓	1	1,378	6,65	
Série II : 986,6 mg					
	5	1,005	1,476	3,51	
	2 ↓	1,00	1,503	2,75	
	2 ↓	0,995	1,569	1,34	
	2 ↓	1,00	1,596	0,91	
		0	tiré sous vide		composition fixe
	2 ↑	1,00	1,630	0,54	
	2 ↑	1,00	1,671	0,28	
	2 ↑	0,94	1,698	0,17	
	6	0,92	1,698	0,17	
	4 ↑	0,86	1,702	0,155	
	3 ↑	0,67	1,712	0,12	
	4 ↑	0,32	1,720	0,10	
	2	0,30	1,720	0,10	
	3 ↑	0,08	1,730	0,10	
	1 ↑	0	acide sulf. conc.	0	

indique respectivement que la modification résulte d'une addition d'eau ou d'acide sulfurique.

La figure 3 rassemble l'ensemble de nos résultats (tension f en fonction du degré d'hydratation, n). On ne représente sur cette figure que les parties de courbe pour des tensions de vapeur d'eau inférieures à 1 mm de mercure. On remarque que les sels anhydres commencent à fixer de la vapeur d'eau sous des tensions très faibles et en proportion croissante avec celle-ci. L'hydratation se poursuit ensuite sous une tension fixe :

$$0,43 \pm 0,02 \text{ mm/Hg pour } \text{Rb}_2\text{CS}_3$$

$$0,25 \pm 0,02 \text{ mm/Hg pour } \text{Cs}_2\text{CS}_3$$

jusqu'à une composition très voisine de celle du monohydrate. Les domaines de stabilité de ces hydrates s'étendent respectivement jusqu'à 4, 5 et 7 mm de mercure pour les sels de rubidium et de césium et leur étendue permet, comme les essais préliminaires l'avaient laissé supposer, d'utiliser l'iodure de sodium bihydraté pour préparer et conserver les deux monohydrates en hygrosat.

Pour des tensions plus élevées, la teneur en eau augmente rapidement avec déliquescence.

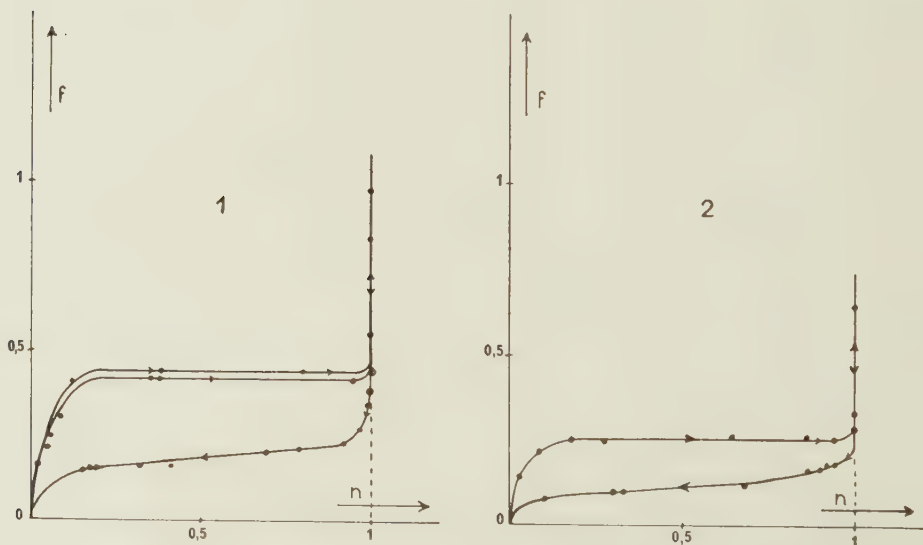


Fig. 3. — Hydratation isotherme du trithiocarbonate de rubidium (1) et du trithiocarbonate de césium (2).

Le taux d'hydratation (nombre de molécules d'eau, n , par molécule de sel anhydre mise en jeu) est représenté en fonction de la pression de vapeur d'eau, f , en millimètres de mercure.

Les courbes de déshydratation présentent par rapport à celles d'hydratation un phénomène d'hystérésis pour les deux sels. Les hydrates se maintiennent tout d'abord sans décomposition sous des tensions inférieures à celles de leur formation respective à partir du sel anhydre. Puis, la déshydratation se produit, mais sous des tensions qui décroissent légèrement avec la teneur moyenne en eau de l'ensemble condensé. Ainsi le degré d'hydratation moyen 0,5 est atteint sous 0,18 et 0,10 mm de mercure pour rubidium et césium respectivement.

Les dernières fractions d'eau sont retenues énergiquement. La déshydratation totale nécessite un maintien prolongé sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

L'existence de ces cycles d'hystérésis d'hydratation et de déshydratation donne à penser que de véritables états d'équilibre ne sont pas atteints en vase clos.

Du fait des anomalies qui en résultent nous n'avons pas entrepris d'étude polytherme du système $M_2CS_3-H_2O$ vapeur qui aurait permis le calcul des enthalpies de formation de ces hydrates.

III. Étude radiocristallographique des produits d'hydratation des formes cristallines anhydres I.

Les monohydrates de ces sels de rubidium et de césium donnent des diagrammes Debye-Scherrer dont l'ensemble des raies de diffraction est rassemblé dans les tableaux VIII et IX.

Les diagrammes des sels anhydres et des monohydrates sont distincts. On peut reconnaître l'existence de ces phases dans un mélange, en particulier dans les produits d'hydratation compris entre 0 et 1 molécule d'eau d'une part, et supérieurs à 1 molécule d'eau d'autre part.

TABLEAU VIII

 $Rb_2CS_3, 1 H_2O.$

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
4,62		3,324	25	2,440		2,034	
4,31		3,118	100	2,360		1,996	
4,04		3,005	20	2,319		1,920	
3,95	20	2,919		2,290		1,843	
3,815		2,846	20	2,236		1,732	
3,674		2,744	50	2,179		1,668	
3,559	45	2,540		2,116		1,614	
3,398	20	2,479		2,070		1,591	

TABLEAU IX
 $\text{Cs}_2\text{CS}_3, 1 \text{ H}_2\text{O}$.

d	I	d	I	d	I	d	I
5,18		3,252	100	2,540		1,916	
4,66		3,087	25	2,486		1,8226	
4,50		3,025		2,396	25	1,7634	
4,11	85	2,957	25	2,336	30	1,7262	
3,90	30	2,919	30	2,257		1,6851	
3,86	30	2,900	25	2,220		1,6488	
3,645	45	2,812	75	2,130		1,6195	
3,531		2,696		2,116	25	1,5837	
3,411	25	2,605		2,000		1,5475	
3,373	25	2,553		1,947			

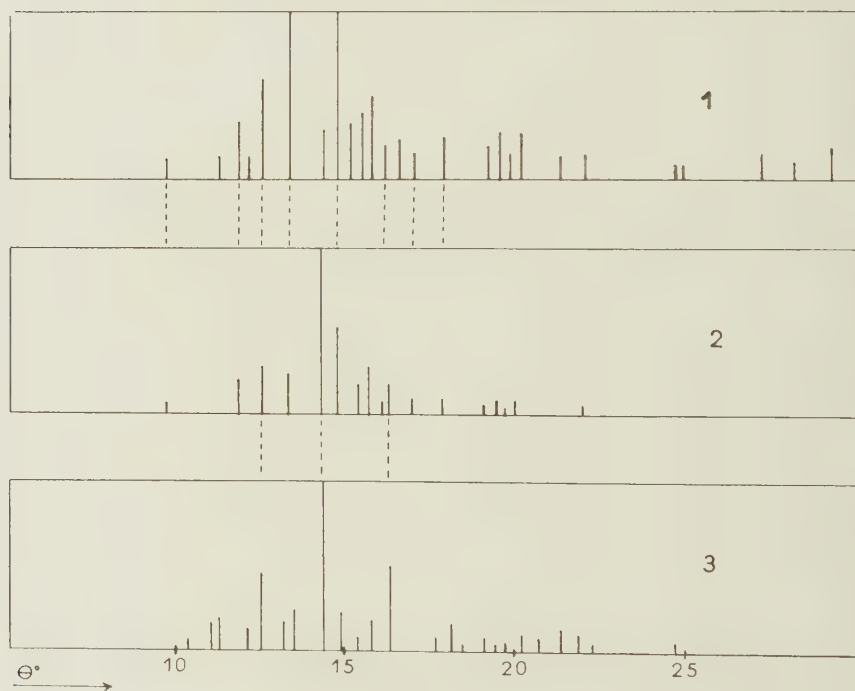


Fig. 4.

- 1 Diagramme Debye-Scherrer du trithiocarbonate de rubidium variété I.
- 2 Diagramme Debye-Scherrer du trithiocarbonate de rubidium à 0,35 mole d'eau.
- 3 Diagramme Debye-Scherrer du trithiocarbonate de rubidium monohydraté.

1° *Teneur en eau comprise entre 0 et 1 mole* : Les échantillons sont choisis à la déshydratation des monohydrates, pour leur facilité de préparation, et du fait de l'hystérésis de cette courbe qui pourrait laisser supposer l'existence de solution solide intermédiaire.

Le diagramme Debye-Scherrer du produit se présente comme la somme des diagrammes du sel anhydre et du monohydrate. La figure 4 illustre les résultats de nos essais pour Rb_2CS_3 . Les anomalies de la courbe de déshydratation (hystérésis) ne sont donc pas dues à la formation de solutions solides.

2° *Teneur en eau supérieure à 1 mole* : Les échantillons de teneur en eau supérieure à une molécule d'eau par molécule de trithiocarbonate alcalin anhydre sont légèrement humectés de solution saturée. Seule la netteté des pics de diffraction du diagramme de poudre du monohydrate diminue avec le taux d'hydratation. Il n'y a pas de phases nouvelles donc pas d'hydrates plus riches dans ces conditions.

IV. Études aux rayons X des produits d'hydratation des formes cristallines anhydres II.

L'hydratation des variétés II des sels de rubidium et de césium permet d'isoler les mêmes monohydrates que ceux obtenus à partir des variétés I, variation de poids et diagramme de rayon X sont tout à fait identiques.

L'examen radiocristallographique des échantillons hydratés puis déshydratés montre pour ces sels de rubidium et de césium que l'on revient toujours aux formes cristallines (variétés I) rose orange et rose foncé respectivement, quelles que soient les variétés mises en jeu au départ lors de la formation du monohydrate.

L'hydratation est donc réversible seulement pour les variétés anhydres I.

Du fait de la réversibilité des variétés I, il nous est plus facile d'obtenir et de conserver les sels de rubidium et de césium sous cette forme. Ce sont celles-ci que nous utiliserons pour tous nos essais ultérieurs.

V. Étude infra-rouge des hydrates.

Les spectres infra-rouge des trithiocarbonates alcalins hydratés ont été enregistrés dans le domaine $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dans les conditions déjà indiquées.

Dans la région des vibrations de l'eau, tous ces hydrates possèdent une bande d'absorption très étalée, entre $3\,500$ et $3\,100\text{ cm}^{-1}$, avec cepen-

dant deux bandes mieux prononcées à 3 575 et 3 320 cm^{-1} pour le sel de potassium, 3 500 et 3 200 cm^{-1} pour le sel de sodium. Tous présentent une bande assez étroite vers 1 610 cm^{-1} .

Ces constatations permettent d'admettre l'existence, dans ces hydrates, de liaisons hydrogène. Il semble que ces liaisons pourraient être un peu plus fortes dans le sel de sodium que dans le sel de potassium. L'étalement de la bande d'absorption, surtout avec les sels de rubidium et de césium, ne permet pas de se prononcer davantage sur ce point.

Les résultats concernant les bandes de vibration caractéristiques de l'anion CS_3^- sont rassemblés dans le tableau X. Pour le trithiocarbonate de sodium nous n'avons enregistré que le spectre du sel à deux molécules d'eau dont Muller et Krebs [15] ont donné récemment les valeurs des fréquences de vibrations ν_2 et ν_1 . Leurs résultats donnés entre parenthèses dans notre tableau, sont très proches des nôtres.

TABLEAU X

Spectres infra-rouge des hydrates des trithiocarbonates alcalins.

	ν_1	ν_2	ν_3
$\text{Na}_2\text{CS}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$	522 (520)	498 (485)	915
$\text{K}_2\text{CS}_3, 1 \text{ H}_2\text{O}$	560	510	910 880
$\text{Rb}_2\text{CS}_3, 1 \text{ H}_2\text{O}$	538	510	920 885
$\text{Cs}_2\text{CS}_3, 1 \text{ H}_2\text{O}$	535	512	910 880

Remarque. — La valeur en caractère italique représente la fréquence de vibration de la bande de plus grande intensité.

Dans les spectres des sels hydratés de potassium, de rubidium et de césium, la bande ν_3 (vibration de valence CS asymétrique doublement dégénérée) est nettement dédoublée, alors que dans les sels anhydres cette bande ne présente qu'un épaulement. Par contre avec l'hydrate du sel de sodium, la bande ν_3 n'est pas dédoublée ; elle apparaît avec un contour assez symétrique ; l'épaulement repéré avec le sel anhydre a disparu avec l'hydrate.

Il ressort de la comparaison des spectres des différents solides anhydres et hydratés que l'hydratation des trithiocarbonates de potassium, de rubidium et de césium a pour effet d'accentuer, pour le moins, la déforma-

tion de l'anion CS_3^- . Pour chacun de ces sels nous n'avons trouvé qu'un monohydrate. L'hydratation devrait donc porter essentiellement sur l'anion.

Avec le sel de sodium, il semblerait que l'anion soit moins déformé dans l'hydrate que dans le sel anhydre. Cela devrait être le cas si l'hydratation porte sur le cation, ou bien d'une manière dominante sur le cation au cas où il y aurait compétition entre anion et cation pour l'hydratation, éventualité que les bandes d'absorption dans la région de l'eau obligent à considérer.

Des quatre cations considérés, le sodium est le plus polarisant. L'action polarisatrice du cation n'apparaît pas de manière très prononcée sur les spectres infra-rouge des solides anhydres. Cela peut être dû au fait qu'il est vraiment difficile de manipuler et de conserver ces sels dans un état strictement anhydre.

VI. Conclusions.

A 20° C, les trithiocarbonates de rubidium et de césium ne donnent chacun qu'un seul hydrate, $\text{M}_2\text{CS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de couleur et de diagramme Debye-Scherrer caractéristiques.

Les deux variétés cristallines de chacun de ces deux sels alcalins donnent cet hydrate. La déshydratation de ce dernier ne forme jamais la variété cristalline anhydre II, mais toujours la variété I.

Ces deux sels alcalins sont nettement plus avides d'eau que le sel correspondant de potassium. Ils commencent à en fixer de manière progressive sous des tensions très faibles : 0,10 et 0,05 mm de mercure pour rubidium et césium respectivement à 20° C, puis l'hydratation se poursuit sous une tension fixe à température donnée.

La déshydratation isotherme s'effectue avec une hystérésis importante par rapport à l'hydratation et ne peut être terminée efficacement que sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

A ce titre les trithiocarbonates de rubidium et de césium diffèrent de celui de potassium qui donne aussi un monohydrate, mais dont le domaine d'existence s'étend de 0 à 2,20 mm de mercure à 20° C et pour lequel des équilibres d'hydratation et de déshydratation s'établissent franchement.

La comparaison des spectres infra-rouge des trithiocarbonates anhydres et hydratés de sodium, de potassium, de rubidium et de césium amène à distinguer le sel de sodium des trois autres. Pour les trois derniers qui ne donnent qu'un monohydrate, l'hydratation semble impliquer surtout l'anion CS_3^- . Pour le sel de sodium qui donne une série d'hydrates, l'hydratation du cation semble dominante.

V

HYDROLYSE PAR LA VAPEUR D'EAU
DES TRITHIOCARBONATES ALCALINS SOLIDES

L'étude de l'hydrolyse des trithiocarbonates alcalins solides par la vapeur d'eau se fait en deux temps.

Il convenait tout d'abord de rechercher pour chaque sel, si, après dissociation des hydrates respectifs par élévation de température, le trithiocarbonate anhydre pouvait subsister à l'état pur sous une certaine tension de vapeur d'eau.

Ce fait, une fois reconnu, il demeurerait possible d'aborder l'étude de l'action de la vapeur d'eau à température plus élevée.

I. Stabilité des sels anhydres en présence de vapeur d'eau.

La vapeur d'eau est amenée par barbotage d'un courant de gaz inerte, 200 cm³/mn d'azote R, dans de l'eau distillée, légèrement acidulée au préalable par de l'acide sulfurique pour éviter toute trace de gaz carbonique.

On utilise des échantillons de masse sensiblement équivalente à la millimole de sel anhydre. Les montées de température sont variables suivant les essais et nous les préciserons en temps utile.

A. TRITHIOCARBONATE DE SODIUM

1° Avec des montées de température assez rapides, 10° C/h, l'hydratation conduit à la formation d'hydrate à 2, 3, 4 molécules d'eau puis la déshydratation intervient avec retour au sel anhydre sans variation de masse de l'échantillon par rapport au poids de départ de sel anhydre mis en jeu.

2° Si les montées de température sont plus lentes, 1,5 à 2° C/h, l'échantillon devient déliquescent et ne revient pas exactement à la masse de sel anhydre mis en œuvre (défaut en poids de 2 à 3 %). Il y a décomposition partielle par hydrolyse en solution.

A partir de 100° C, nous nous trouvons donc uniquement en présence de trithiocarbonate anhydre dans le cas d'une montée de température de 10° C/h. C'est à partir de cette température que nous étudions le comportement du trithiocarbonate de sodium anhydre en atmosphère de vapeur d'eau.

B. TRITHIOCARBONATE DE POTASSIUM, RUBIDIUM ET CÉSIIUM

Pour une même tension de vapeur d'eau, l'hydratation de ces trois sels alcalins est plus lente que celle du sel de sodium.

Par élévation de température, le retour de l'échantillon au sel anhydre se fait avec une très bonne précision, pour des températures variables suivant les conditions expérimentales, mais jamais supérieures à 105, 110 et 120° C respectivement pour potassium, rubidium et césium. On peut donc envisager l'étude de l'hydrolyse de ces sels à des températures plus élevées.

En conclusion, il existe bien un domaine de température où après dissociation des hydrates par élévation de température, les sels anhydres solides sont inertes à la vapeur d'eau. Les conditions expérimentales utilisées montrent que c'est le cas à 100, 105, 110 et 120° C pour sodium, potassium, rubidium et césium respectivement. Ces températures ont été choisies comme températures de départ pour la deuxième partie de notre étude.

II. Hydrolyse des sels anhydres par la vapeur d'eau.

L'échantillon étudié est porté à 100° C sous vide, en thermobalance. On remplit alors l'enceinte de gaz inerte et une fois la pression atmosphérique rétablie, on commence le balayage gazeux saturé de vapeur d'eau à la température du laboratoire. On choisit une montée de température de 5° C/h. Les différences enregistrées une fois de plus entre le sel de sodium et les autres sels alcalins nous amènent à présenter séparément leur étude.

A. TRITHIOCARBONATE DE SODIUM

Le thermogramme enregistré pour un échantillon de 179,4 mg est schématisé par la figure 5 courbe I. Jusqu'en A, $115 \pm 5^\circ \text{C}$, on n'observe aucune variation de masse. De A à C, on observe une perte de poids en deux temps séparés par un point d'inflexion B très net vers 210° C. En C, 270° C, commence un palier de poids constant.

L'analyse radiocristallographique du résidu solide permet d'identifier comme phase principale, le sulfure disodique, comme phase secondaire, le disulfure de sodium. Les raies principales qui le caractérisent sont très faibles en intensité dans les diagrammes, 5 % au maximum par rapport aux raies principales du sulfure neutre. On distingue également les raies principales du sulfite de sodium, mais d'intensité très faible.

La perte pondérale expérimentale de l'échantillon ne correspond que

par défaut (10 %) à la perte théorique calculée pour un passage quantitatif du trithiocarbonate anhydre au sulfure neutre.

Le point d'inflexion, B, se situe en perte de poids, à une composition pouvant correspondre à un passage au sulfure monosodique NaHS . Ces constatations permettent de penser à une hydrolyse du trithiocarbonate de sodium en deux étapes. Une première étape conduit au sulfure monosodique, lequel se décompose en présence de vapeur d'eau pour donner du sulfure disodique dans une deuxième étape.

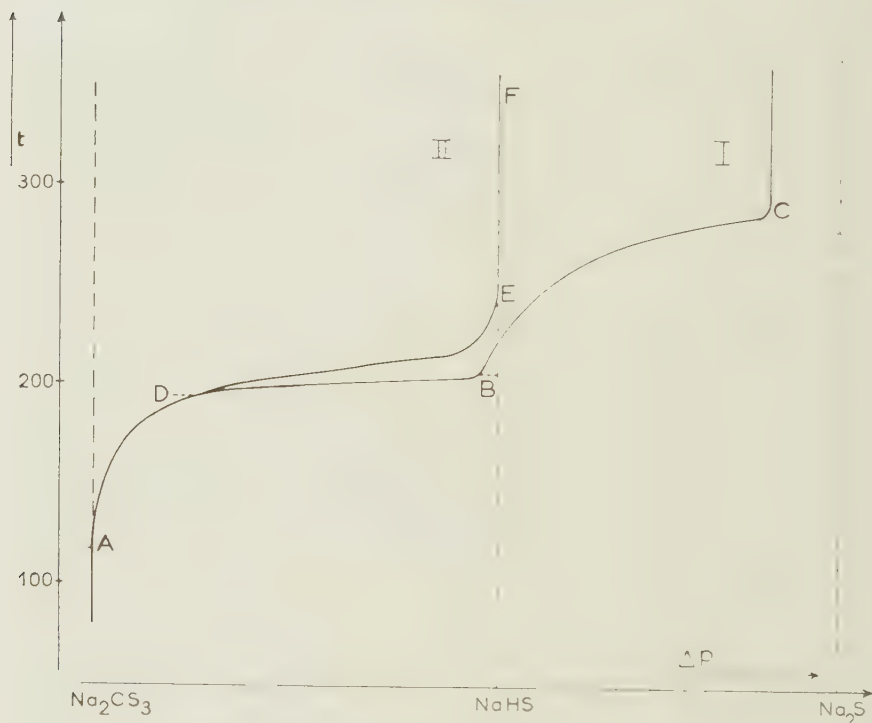


Fig. 5. — Hydrolyse du trithiocarbonate de sodium au-dessus de 100°C .

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons repris un essai dans les mêmes conditions que le précédent, mais avec arrêt de la montée de température à 200°C , c'est-à-dire avant celle du point d'inflexion B.

Dans ces conditions, le début du thermogramme est identique (fig. 5, courbe II) à celle de l'essai précédent jusqu'à la température de l'isotherme D. A cette température, la vitesse de décomposition diminue lentement jusqu'à un palier EF.

Le calcul de la perte de poids de l'échantillon correspond à 2 % près à

celle qui donnerait un passage au sulfure monosodique de sodium. L'analyse radiocristallographique du produit final confirme ce point de vue.

On peut donc admettre que l'hydrolyse du trithiocarbonate de sodium s'effectue selon le schéma suivant :



Afin de vérifier ce processus, on contrôle qualitativement le dégagement d'hydrogène sulfuré et de gaz carbonique dès le début de la réaction à la sortie de la thermobalance. On place à cet effet deux barboteurs en série, le premier contient de l'acétate de plomb en milieu légèrement acétique, l'acidification de la solution évite la fixation du gaz carbonique dans ce premier barboteur. Le second contient de la baryte en solution dans de l'eau distillée préalablement bouillie pendant plusieurs minutes.

Dans ces conditions, dès le début de la variation de poids de l'échantillon étudié et durant toute la manipulation, on observe la formation d'un précipité fin et coaguleux de sulfure de plomb dans le premier barboteur confirmant le dégagement d'hydrogène sulfuré. Dans le second, on observe un précipité blanc de carbonate de baryum dû au gaz carbonique libéré dans l'hydrolyse de l'échantillon.

En définitive, analyse radiocristallographique, thermogravimétrique et analyse qualitative des gaz dégagés au cours de la réaction confirment l'hypothèse envisagée pour rendre compte de l'hydrolyse du trithiocarbonate anhydre de sodium.

B. TRITHIOCARBONATE DE POTASSIUM, RUBIDIUM ET CÉSIMUM

A la suite de la détermination du domaine de stabilité thermique des trithiocarbonates de potassium, rubidium et césium, en présence de vapeur d'eau, nous pouvons envisager l'étude de l'hydrolyse de ces sels à partir de 105, 110 et 120° C respectivement.

Les conditions expérimentales, de balayage gazeux saturé de vapeur d'eau, étant les mêmes que pour le sel de sodium, ces trois sels alcalins demeurent stables jusqu'à des températures de 180, 185, 200 ± 10° C pour potassium, rubidium et césium.

L'hydrolyse est terminée pour les températures de 285, 350 et 400° C pour les trois sels respectivement. L'analyse radiocristallographique et le calcul de la perte pondérale à partir du thermogramme confirment cette fois la formation directe de sulfure acide alcalin. De plus, le dégagement de gaz carbonique et d'hydrogène sulfuré est mis en évidence dès le début de la réaction à la sortie de la thermobalance de la même manière que précédemment, on peut donc envisager le processus global pour les trois sels :



III. Conclusions.

Le comportement thermique des trithiocarbonates alcalins sous courant gazeux humide est donc finalement le même et conduit au sulfure mono-métallique correspondant. La différence entre le trithiocarbonate de sodium d'une part, et les trois autres trithiocarbonates d'autre part, n'est qu'apparente. Elle provient de la moins grande stabilité du sulfure acide de sodium qui se décompose en donnant surtout du sulfure disodique.

VI

SYSTÈMES M_2CS_3 SOLIDE — NH_3 GAZ

La différence de caractère dipolaire entre les molécules d'eau et d'ammoniac peut permettre d'interpréter le fait qu'un sel donne généralement plus facilement des hydrates que des ammoniacates. L'avidité des trithiocarbonates pour la vapeur d'eau, l'existence d'hydrates relativement robustes, donnaient à penser que ces sels pourraient aussi fournir des ammoniacates. Nous avons donc étudié l'action de l'ammoniac sur les trithiocarbonates solides.

Les trithiocarbonates de sodium, potassium, rubidium et césium fixant de l'eau sous des tensions de vapeur très faibles (0,3 mm/Hg pour Na_2CS_3 ; 2,2 mm/Hg pour K_2CS_3 ; 0,10 mm/Hg pour Rb_2CS_3 et 0,05 mm/Hg pour Cs_2CS_3), l'intervention d'humidité doit être soigneusement évitée.

I. Étude de la fixation d'ammoniac par les sels M_2CS_3 .

1. MODE OPÉRATOIRE

Le gaz ammoniac est desséché par passage à travers un piège maintenu à $-15^\circ C$ et une colonne garnie de fil de sodium. Sa fixation par les sels anhydres a été étudiée par pesée discontinue à la température du laboratoire.

Dans cette étude, le gaz ammoniac séché est recueilli dans un récipient en verre de 6 à 8 litres de capacité, garni de fils de sodium, le remplissage se faisant après purge préalable du récipient par tirage sous vide ; le récipient sert de réserve de gaz.

La réaction de fixation s'opère dans un ballon de 50 cm³ à col rodé. Une tubulure à rodage et robinet montée sur le col du ballon permet sa fermeture après remplissage et son raccordement soit au vide, soit à la réserve de gaz ammoniac ; la tubulure de raccordement peut être purgée sous vide.

Le ballon muni de sa tubulure est pesé plein puis vide d'air. On introduit alors 3 à 5 g de trithiocarbonate bien anhydre. On repèse le ballon garni de sel avec et sans air, ce qui permet de connaître avec précision le poids de trithiocarbonate mis en œuvre.

Les deux estimations du poids de trithiocarbonate mis en jeu diffèrent au plus d'un milligramme.

On raccorde alors le ballon à la réserve d'ammoniac et on le détache à intervalles réguliers pour le peser après avoir fait le vide durant un temps très bref (pour éliminer l'ammoniac non fixé).

L'augmentation de poids correspond à la quantité de gaz ammoniac fixé par la masse connue du trithiocarbonate. Il a été vérifié que la quantité de gaz fixé par la graisse des différents rodages était négligeable vis-à-vis des quantités fixées par le sel mis en œuvre. On admet que la fixation est terminée lorsque la variation de poids du ballon est inférieure à 1 mg en 24 h.

2. RÉSULTATS

Nous exprimons la composition globale des produits de réaction en mole d'ammoniac par mole de trithiocarbonate mis en œuvre, le rapport sera symbolisé par n .

Le tableau XI rassemble, pour les différents trithiocarbonates alcalins, quelques valeurs expérimentales obtenues.

On constate que l'étude par pesée discontinue à température ambiante ne nous permet pas de trouver pour n une valeur supérieure à deux pour le sel de sodium, et à un pour les autres trithiocarbonates alcalins.

TABLEAU XI

Sel étudié	Masse de sel anhydre	n
Na_2CS_3	4,7160	2,00
	3,2364	2,04
	2,4000	2,06
K_2CS_3	2,1265	1,18
	3,3880	1,11
	(*) 1,4550	0,97
Rb_2CS_3	2,3715	1,10
	(*) 1,6832	0,99
Cs_2CS_3	2,8190	1,01
	(*) 3,0120	0,97

(*) L'astérisque indique les échantillons mis sous vide à -30°C pour éliminer l'ammoniac non fixé. On se rapproche ainsi par défaut de la teneur d'ammoniac fixée par le sel anhydre.

On peut donc envisager l'existence d'un diammoniacate pour le sel de sodium et d'un monoammoniacate pour tous les autres trithiocarbonates étudiés.

La température influence fortement la vitesse de fixation du gaz ammoniac. A 25° C le temps nécessaire pour arriver à saturation demande 15 jours pour Na_2CS_3 et augmente pour atteindre plus de deux mois avec le sel de césium. Il peut être ramené à quelques heures vers 0° C pour le trithiocarbonate de sodium et à 48 h, à - 30° C, pour le sel de césium. D'après les résultats obtenus par l'étude isotherme de ces ammoniacates nous avons été amenés, une nouvelle fois, à séparer l'étude du sel de sodium des sels de potassium, rubidium et de césium.

II. Décomposition isotherme de l'ammoniacate Na_2CS_3 , 2 NH_3 .

On utilise dans cette étude les mêmes ballons que pour la fixation de gaz ammoniac par les sels anhydres.

Ces ballons garnis de sel anhydre ayant fixé la quantité maximum de gaz ammoniac, soit n voisin de deux, sont placés dans le bain d'un thermostat dont la température est fixée à $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ et reliés à des manomètres remplis de mercure redistillé pour la mesure des pressions. Ces mesures de pression se font toujours à partir de l'ammoniacate le plus riche, $n = 2$. On fait ensuite tendre progressivement n vers zéro par pompage pendant un temps très limité entre les mesures. La composition globale du système, donc n , étant déterminée pour chaque mesure par pesée du ballon.

Les résultats de nos mesures à 20° C sont représentés par la figure 6. On reconnaît l'allure générale d'une dissociation en « cascade » faisant intervenir successivement deux équilibres univariants :



Simultanément les domaines d'existence à 20° C des trois phases solides qui y participent se trouvent délimités :

-- sel anhydre pour les tensions de gaz ammoniac inférieures à 59 mm de mercure,

- ammoniacate $\text{Na}_2\text{CS}_3, 1 \text{ NH}_3$, jaune, pour les tensions comprises entre 59 et 369 mm de mercure,

— ammoniacate $\text{Na}_2\text{CS}_3, 2 \text{ NH}_3$, jaune orange, pour les tensions supérieures à 369 mm de mercure.

Il se trouve que nous observons parfois des retards dans l'équilibre (1)

pour des compositions proches de $\text{Na}_2\text{CS}_3, 1 \text{ NH}_3$ (voir fig. 6). Pour y remédier on élève la température de l'enceinte vers 30°C et on la ramène à 20°C , on obtient alors des pressions de l'ordre de $59 \pm 1 \text{ mm}$ de mercure, ce qui correspond bien à la pression d'équilibre entre Na_2CS_3 et le mono-ammoniacate à la température considérée.

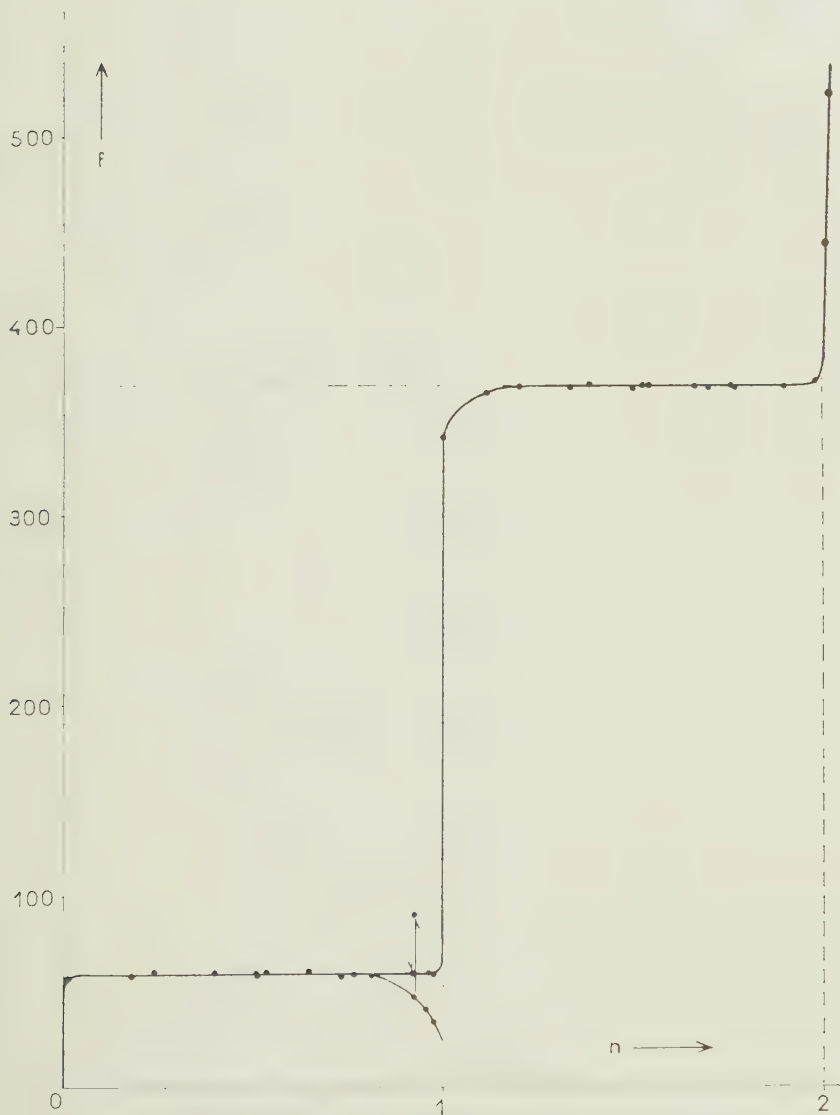


Fig. 6. — Dissociation isotherme de l'ammoniacate : $\text{Na}_2\text{CS}_3, 2 \text{ NH}_3$.

III. Essai de décomposition isotherme des ammoniacates des sels de potassium, rubidium et césium.

Des mesures identiques à celles effectuées pour le sel de sodium n'ont pas pu être conduites ici.

Déjà, les conditions de fixation de NH_3 par ces sels laissaient supposer des difficultés pour l'étude de leurs tensions de dissociation. En effet, deux faits étaient à remarquer plus particulièrement :

— D'une part, les sels anhydres fixaient NH_3 très lentement à la température ambiante, et la vitesse ne devenait appréciable que vers -30°C .

— D'autre part, si à -30°C , les ammoniacates formés perdaient difficilement leur gaz (on pouvait tirer à l'aide d'une pompe à vide pendant quelques minutes sans détruire l'ammoniacate), dès la température ordinaire, les tensions de NH_3 étaient très élevées.

Mais, ces tensions ne s'établissent que très progressivement. Le tableau XIII donne un exemple des résultats obtenus avec le sel de rubidium. Après 38 jours à 20°C , la tension de gaz ammoniac n'est pas encore stabilisée. Dans ces conditions, les tensions mesurées ne sont certainement pas des tensions d'équilibre.

Aussi, dans l'étude de leur tension de dissociation à des températures voisines de 20°C , on observe principalement un dégagement progressif d'ammoniac.

TABLEAU XIII

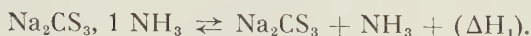
Échantillon.....	Composition : Rb_2CS_3 , 0,59 NH_3 Masse de sel anhydre : 1,6835 g. Température de l'essai : 20°C .								
P mm/Hg	59,5	73,5	82	84,5	88	91,5	94,5	96	
Durée en jours entre les mesures	2	6	7	3	4	6	7	3	

IV. Étude polytherme du système $\text{Na}_2\text{CS}_3 - \text{NH}_3$ gaz.

Par ailleurs nous avons mesuré les tensions de dissociation des deux ammoniacates du sel de sodium avec le même montage expérimental mais en faisant varier la température du thermostat entre 10 et 30°C .

Deux séries d'essais avec des échantillons de composition différente ont été réalisées pour chaque équilibre ; les résultats sont rassemblés dans les tableaux XIV et XV.

TABLEAU XIV



T° C	16,8	20	26,2
P mm/Hg { $\text{Na}_2\text{CS}_3, 0,8 \text{ NH}_3$	45,5	59	105
{ $\text{Na}_2\text{CS}_3, 0,25 \text{ NH}_3$	45,5	59	103

TABLEAU XV



T° C	11,5	15	15,5	18,8	20	23,75	25,5	26,2	28,05
P mm/Hg { $\text{Na}_2\text{CS}_3, 1,7 \text{ NH}_3$	233		294		369		479		541
{ $\text{Na}_2\text{CS}_3, 1,4 \text{ NH}_3$		283		339		431		479	

Au cours d'une même série de mesures, les résultats se recoupent convenablement par élévation ou diminution de température. Pour chacun des deux équilibres, la concordance est satisfaisante avec les deux échantillons de composition globale distincte.

Si nous portons pour chacun des équilibres étudiés, en représentation semi-logarithmique, la variation de pression ($\log P$ en mm/Hg), on constate que les points expérimentaux relatifs aux équilibres (1) et (2) s'alignent bien sur une droite dans le domaine de température étudié. On peut donc admettre que les enthalpies de réaction sont sensiblement constantes, ce qui autorise leur calcul par l'isochore de Van't Hoff. Nous avons :

— pour l'équilibre (1) :

$$\log P_{mm} = - \frac{3,223 \cdot 10^3}{T} + 12,7696$$

— pour l'équilibre (2) :

$$\log P_{mm} = - \frac{1,799 \cdot 10^3}{T} + 8,7035$$

ce qui donne :

$$(\Delta H_1)_{280}^{300} = - 14,7 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}$$

$$(\Delta H_2)_{280}^{300} = - 8,2 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}$$

On constate que l'énergie mise en jeu dans le passage du sel anhydre au diammoniacate (23 kcal/mole environ) est comparable à celle du passage du sel anhydre au dihydrate (24 kcal/mole [4]).

V. Étude radiocristallographique.

Les diagrammes Debye-Scherrer des différents ammoniacates ont été relevés. Les tableaux XVI, XVII, XVIII, XIX, XX rassemblent les distances interréticulaires en angströms et les intensités relatives des raies

principales. Ces dernières n'ont qu'une valeur d'appréciation moyenne à cause de la grande fragilité des ammoniacates, de la difficulté de préparer des échantillons de finesse et de cristallinité convenable sans que le produit ne soit décomposé.

Les spectres des ammoniacates sont toutefois suffisamment nets, et différents de ceux des sels M_2CS_3 correspondants pour permettre l'identification des phases dans un mélange.

TABLEAU XVI

 $Na_2CS_3, 1 NH_3.$

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
6,32	50	2,986	50	2,390	40	1,886	35
5,75	50	2,891	80	2,336		1,826	30
5,53		2,829	50	2,246	40	1,7025	
3,965		2,744	40	2,184		1,6515	
3,845	30	2,680	50	2,154		1,6353	
3,411	65	2,605	40	2,083	40	1,5381	
3,195		2,568		2,060	45		
3,065		2,547	100	2,034			
3,025		2,466		1,954			

TABLEAU XVII

 $Na_2CS_3, 2 NH_3.$

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
6,65	50	2,919		2,215	40	1,847	
5,43		2,712		2,135		1,748	
3,83	30	2,605	45	2,102	35	1,611	
3,32	25	2,513		2,051	35	1,470	
3,130	100	2,280	25	2,021			
2,966		2,235		1,920			

TABLEAU XVIII

 $K_2CS_3, 1 NH_3.$

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
6,65		3,005	100	2,569		2,0473	
5,82		2,910	80	2,466	40	1,9795	
4,37	20	2,696	20	2,274		1,9355	
3,385		2,673	30	2,1396	20	1,9050	
3,118	40	2,590		2,0832			

TABLEAU XIX

 $\text{Rb}_2\text{CS}_3, 1 \text{ NH}_3.$

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
8,50		2,846	20	2,179		1,7508	
5,37		2,820	80	2,149		1,7323	
4,64		2,736	90	2,139		1,7113	
4,59		2,704	30	2,102	25	1,6353	
4,15		2,688		2,065	40	1,6143	20
3,735	20	2,627		2,043		1,5938	
3,705	25	2,612		2,021		1,5715	25
3,601		2,540		1,983		1,5499	
3,373	35	2,513	65	1,939		1,5335	
3,265		2,460	30	1,9125	30	1,5266	
3,195	100	2,396		1,8975		1,4869	30
3,118	25	2,336		1,8717		1,4029	
3,056	55	2,296		1,8536		1,3810	
3,015	35	2,252	50	1,8363		1,3652	
2,919	40			1,7892		1,3345	

TABLEAU XX

 $\text{Cs}_2\text{CS}_3, 1 \text{ NH}_3.$

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
4,59		3,30	100	2,547		1,967	
4,48		3,086	90	2,372		1,924	
3,83	30	2,928	30	2,280			
3,66	40	2,812	70	2,220			
3,41	45	2,665	30	2,149			

Pour chaque système $\text{M}_2\text{CS}_3\text{-NH}_3$ gaz, nous avons examiné des échantillons de composition globale intermédiaire entre celle de l'ammoniacate et du sel pur, et aussi, pour le sodium, des échantillons de composition globale intermédiaire entre celle des deux ammoniacates.

Pour le sel de sodium, les spectres Debye-Scherrer obtenus contiennent uniquement les raies de diffraction des phases cristallines pures connues, ce qui confirme les équilibres univariants avec composés solides définis.

Avec les trois autres trithiocarbonates alcalins, cette vérification s'imposait particulièrement en raison de la lenteur avec laquelle les mono-ammoniacates sont formés, et de la lenteur relative avec laquelle ils sont dissociés. Les résultats ont été aussi nets, finalement, qu'avec le sel de sodium. La figure 7 illustre nos résultats pour le sel de potassium.

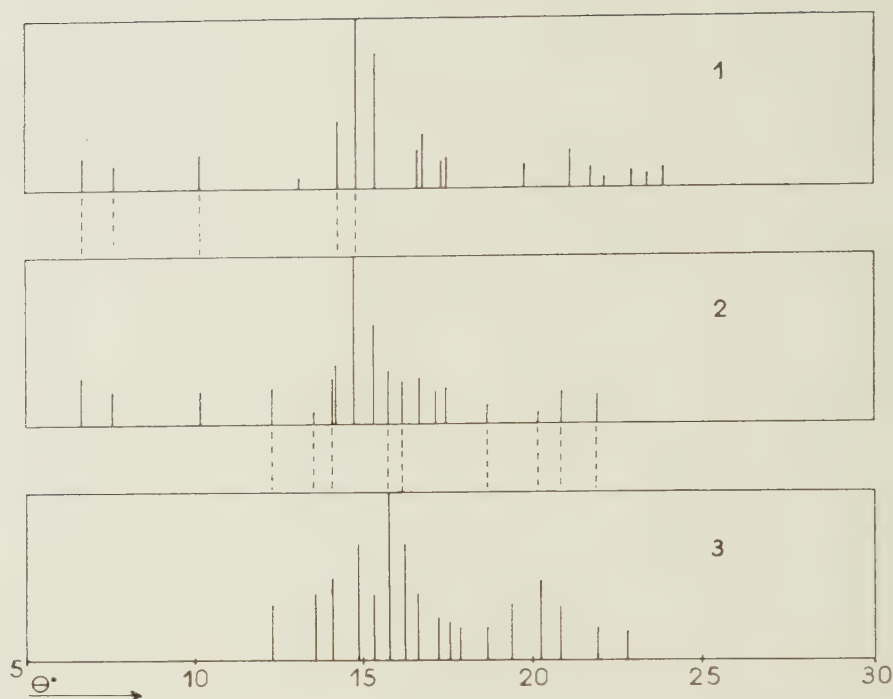


Fig. 7.

- 1 Spectre Debye-Scherrer de $K_2CS_3 \cdot NH_3$.
- 2 Spectre Debye-Scherrer d'un produit de composition globale entre 0 et 1 NH_3 .
- 3 Spectre Debye-Scherrer du sel anhydre violet.

L'analyse radiocristallographique nous permet de plus de remarquer que, comme pour l'hydratation, après un cycle de fixation d'ammoniac et retour au sel anhydre, nous revenons toujours, pour les trithiocarbonates alcalins étudiés, à la même variété cristalline quelle que soit la forme de sel anhydre mise en œuvre pour la fixation de gaz ammoniac :

- forme II brune pour Na_2CS_3 ,
- forme I mauve pour K_2CS_3 ,
- forme II rose pour Rb_2CS_3 ,
- forme II rose pâle pour Cs_2CS_3 .

Cette propriété a été très utile pour isoler à l'état pur la forme anhydre II des sels de rubidium et de césium, pour la caractériser par son diagramme Debye-Scherrer, pour reconnaître que la méthode de préparation pour isoler ces deux sels pouvait fournir un mélange des deux formes cristallines anhydres.

La méthode la plus sûre pour préparer la forme II consiste à effectuer plusieurs recyclages de fixation d'ammoniac et de dissociation des ammoniacates au départ de la forme I. En effet, l'examen radiocristallographique d'un échantillon n'ayant subi qu'un seul cycle de fixation et de dissociation laisse parfois apparaître des raies X principales de la forme I.

La figure 8 illustre dans le cas du sel de rubidium, le passage irréversible de la forme I à la forme II par l'intermédiaire du monoammoniacate.

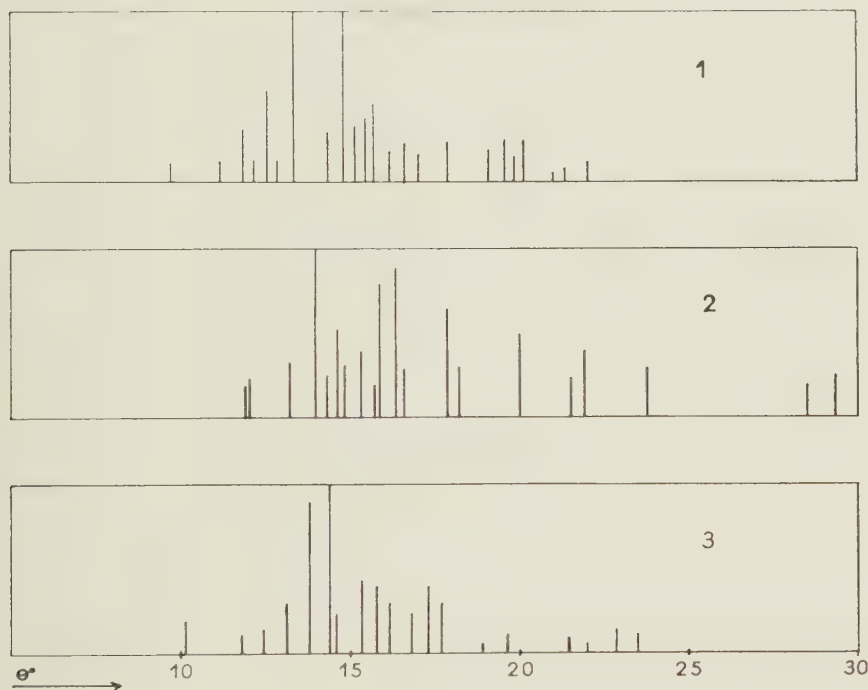


Fig. 8.

- 1 Spectre Debye-Scherrer du trithiocarbonate de rubidium anhydre variété I.
- 2 Spectre Debye-Scherrer du trithiocarbonate de rubidium à 1 NH_3 .
- 3 Spectre Debye-Scherrer du trithiocarbonate de rubidium anhydre variété II.

V. Conclusion.

L'étude de la fixation du gaz ammoniac par les trithiocarbonates alcalins nous a permis d'isoler cinq ammoniacates : un monoammoniacate pour les sels de sodium, potassium, rubidium et césium et un diammoniacate pour le sel de sodium.

La décomposition isotherme de l'ammoniacate $\text{Na}_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ nous a

permis de déterminer à 20° C les tensions de vapeur de ce diammoniacate (369 ± 1 mm/Hg) et du monoammoniacate (59 ± 1 mm/Hg). Les équilibres sont trop longs à atteindre pour les autres ammoniacates alcalins.

Pour ces mêmes raisons seule l'étude polytherme des ammoniacates du sel de sodium a pu être menée à bien et nous a permis de calculer leur enthalpie de formation :



Tous ces ammoniacates ont été caractérisés par leur spectre Debye-Scherrer. Ce moyen de contrôle nous permet aussi de vérifier que quelle que soit la forme cristalline mise en jeu, on revient toujours à la même par fixation de gaz ammoniac et dissociation de l'ammoniacate : forme II pour les sels de sodium, rubidium et césium, forme I pour le sel de potassium. Cette propriété a été la plus utile pour préparer et caractériser avec certitude la forme II des sels de rubidium et de césium.

VII

RÉACTION D'AMMONOLYSE DES TRITHIOCARBONATES ALCALINS SOLIDES

Nous avons complété l'étude du système trithiocarbonate alcalin anhydre-gaz ammoniac, de la même manière que celle du système trithiocarbonate-eau, par étude de l'action de ce gaz sur les sels solides à température élevée. Nous envisagerons donc comme dans le cas précédent deux stades :

- recherche du domaine de stabilité du sel anhydre M_2CS_3 après dissociation des ammoniacates par élévation de température;
- réaction avec l'ammoniac à température plus élevée.

I. Domaine de stabilité des sels anhydres en présence de gaz ammoniac.

Les variations de poids des échantillons sont enregistrées en fonction du temps avec des montées de température lentes : 2,5 à 5° C/h. Le débit d'ammoniac est réglé au bulle à bulle dans un barboteur à huile de vaseline. Les échantillons mis en œuvre représentent environ l'équivalent de 2 à 3 millimoles du trithiocarbonate considéré.

Du fait de la différence de vitesse de fixation du gaz ammoniac par les trithiocarbonates anhydres, nous sommes amenés à présenter séparément le cas du sel de sodium.

A. TRITHIOCARBONATE DE SODIUM

La figure 9 schématise un thermogramme obtenu pour un échantillon de 412 mg de sel anhydre. Cette figure représente simultanément la variation de poids de l'échantillon Δp , et sa température.

On remarque d'abord, à température ambiante, une fixation rapide du

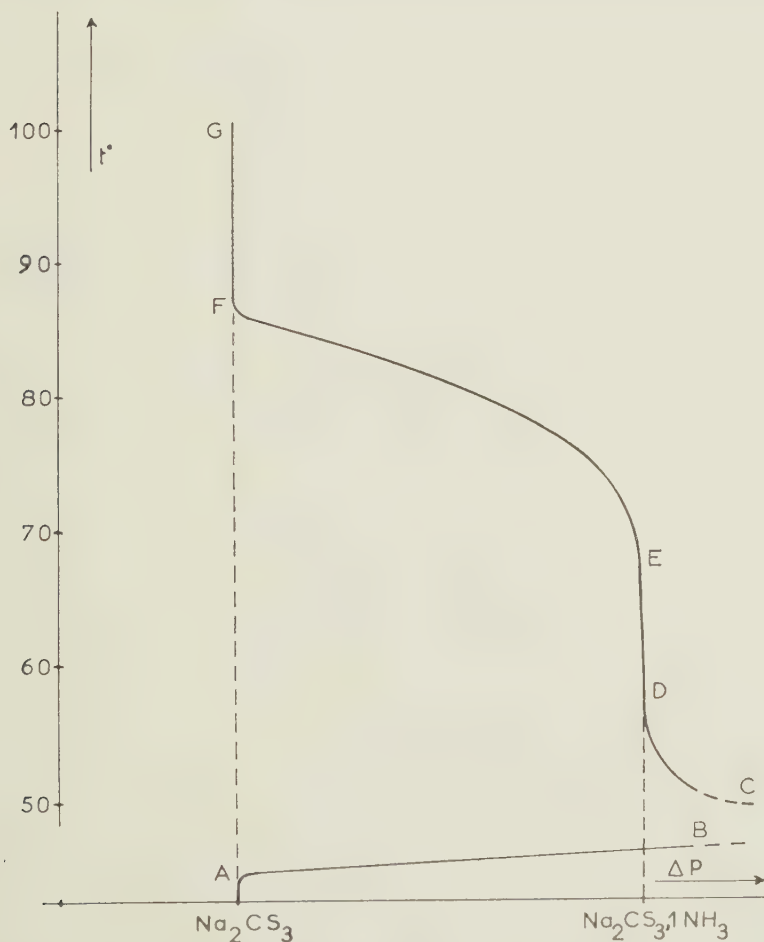


Fig. 9. — Thermogramme de la formation et de la dissociation des ammoniacates du trithiocarbonate de sodium.

gaz ammoniac par l'échantillon dont la teneur en ammoniac dépasse celle de Na_2CS_3 , NH_3 sans atteindre Na_2CS_3 , 2 NH_3 (partie AB de la courbe).

Sur cette partie de l'enregistrement, aucun accident ou palier ne se manifeste. On lance alors la chauffe du four suivant une montée de température de $2,5^\circ \text{ C/h}$, il y correspond une perte de poids de l'échantillon (partie CD) jusqu'à un premier palier bien marqué (DE) de 57 à 69° C , de composition globale Na_2CS_3 , NH_3 .

Pour des températures supérieures, on revient au sel Na_2CS_3 pur (point F, 88° C) lui-même stable jusqu'à plus de 100° C (palier FG). A ce palier, l'échantillon est revenu en poids rigoureusement à son point de départ et confirme donc la réversibilité de la formation du composé d'addition Na_2CS_3 , NH_3 .

Le trithiocarbonate de sodium est donc inerte à l'ammoniac jusqu'à 100° C au moins et l'étude de l'ammonolyse de ce sel pourra être envisagée à température plus élevée.

B. TRITHIOCARBONATE DE POTASSIUM, RUBIDIUM ET CÉSIIUM

Dans les mêmes conditions que le sel de sodium, la fixation de gaz ammoniac est lente pour les sels de potassium et de rubidium et devient presque nulle avec le sel de césium. Avec une élévation de température de 5° C/h , on revient rapidement au sel M_2CS_3 pur, ce qui est le cas vers 50° C . Ces sels restent ensuite insensibles à l'ammoniac jusqu'à des températures nettement supérieures à 100° C . L'étude de l'ammonolyse de ces sels pourra donc être envisagée, comme pour le sel de sodium, à partir de cette dernière température.

II. Ammonolyse des trithiocarbonates anhydres.

La différence de comportement entre le trithiocarbonate de sodium et ceux de potassium, rubidium et césium, nous a amené à présenter séparément les résultats.

A. TRITHIOCARBONATE DE SODIUM

Le domaine de stabilité de ce sel en présence de gaz ammoniac étudié précédemment nous permet d'envisager cette étude à partir de 100° C . Dans les mêmes conditions de balayage gazeux que précédemment, on utilise un échantillon de $423,7 \text{ mg}$, préalablement porté à 100° C sous vide, dans le tube laboratoire. Pour une montée de température de 5° C/h on constate une légère perte de poids à partir de 110° C jusqu'à 180° C . La perte de poids totale est alors de 2 à 3% du poids initial de l'échantillon. Rappelons qu'à 180° C le trithiocarbonate de sodium

subit sa décomposition propre en sulfure de carbone et sulfure disodique essentiellement, avec trace de disulfure suivant les conditions expérimentales.

Des essais ont été effectués à température croissante jusqu'à 150-170° C et puis poursuivis à température constante. Ainsi, un échantillon de 410 mg, maintenu à 160° C pendant 48 h, a perdu 10 mg. Notons que l'analyse radiocristallographique ne met en évidence après refroidisse-

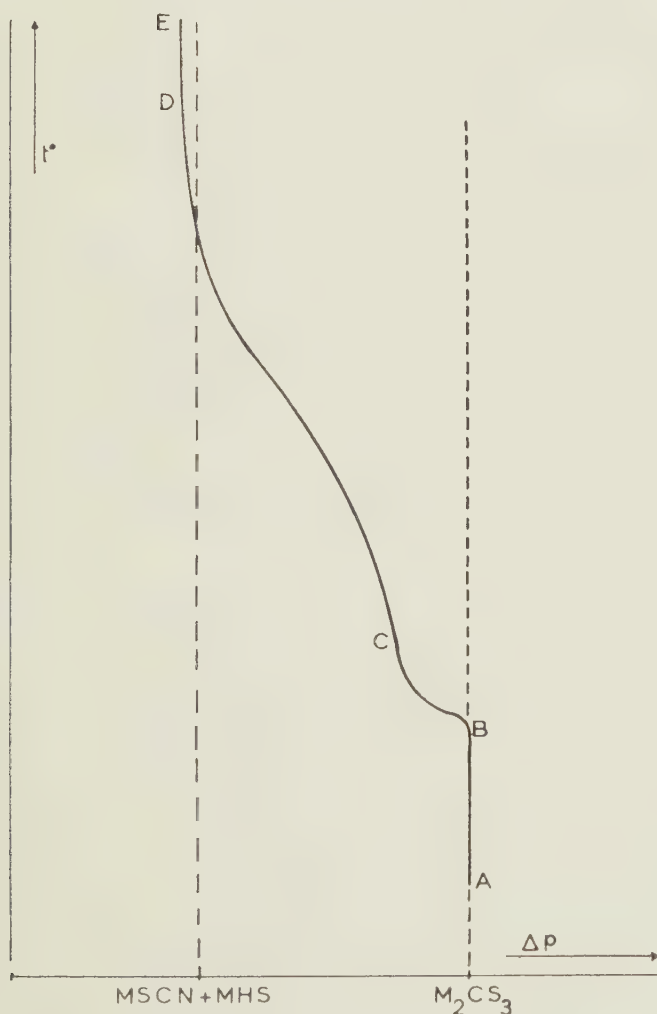


Fig. 10. — Thermogramme de l'ammonolyse des sels M_2CS_3
(M = potassium, rubidium et césium).

ment que la seule présence du trithiocarbonate de sodium anhydre forme brune.

Le trithiocarbonate de sodium ne subit donc aucune ammonolyse et reste apparemment stable en atmosphère de gaz ammoniac jusqu'à sa température de décomposition thermique propre.

B. TRITHIOCARBONATE DE POTASSIUM, DE RUBIDIUM ET DE CÉSIIUM

Comme pour le sel de sodium, les essais peuvent être envisagés à partir de 100° C. Pour des montées de température de 5° C/h et des échantillons de masse équivalente à 2 ou 3 millimoles, les 3 sels restent insensibles à l'action de l'ammoniac jusqu'à des températures de 250, 270 et 280° C avec potassium, rubidium et césium, respectivement (partie AB de la fig. 10). Les températures sont plus élevées que celles qui correspondent dans chacun des cas à celle de la décomposition par la vapeur d'eau ou bien celles de l'oxydation par l'oxygène sec.

Ensuite, la vitesse de réaction croît très rapidement pour se ralentir nettement après peu de temps, point C, on observe ensuite une nouvelle accélération de la perte de poids. Pour les sels de potassium, rubidium et césium, la perte de poids devient extrêmement faible, DE, pour des températures voisines de 350, 370 et 380° C respectivement. Ces pertes de poids ne semblent d'ailleurs pas s'annuler complètement. Pour commencer, nous les considérerons comme négligeables et nous développerons d'abord les résultats relatifs au sel de potassium car les données dont nous disposons pour l'identification des produits formés dans cette étude sont plus complètes pour ce sel que pour ceux de rubidium et de césium.

1. *Trithiocarbonate de potassium.*

a) *Résultats obtenus.* Dès le début de la réaction, nous avons mis en évidence qualitativement un dégagement d'hydrogène sulfuré par barbotage des gaz évacués à travers une solution d'acétate de plomb.

L'analyse radiocristallographique du produit final nous donne un spectre Debye-Scherrer dans lequel on retrouve toutes les raies de diffraction du sulfure monométallique et du thiocyanate de potassium et elles seules, avec leurs intensités relatives respectives. La figure 11 rassemble les spectres Debye-Scherrer du sulfure de potassium KHS, du thiocyanate de potassium et du mélange des deux obtenu dans l'ammonolyse du sel de potassium. Le diagramme du mélange est identique à celui du mélange stœchiométrique des deux sels.

L'analyse par spectrométrie infra-rouge permet de vérifier, par la présence de toutes les bandes de vibrations caractéristiques de ces deux sels : monosulfure et thiocyanate de potassium, leur existence dans le produit final de la réaction. Cependant, le spectre contient une bande d'intensité moyenne que nous ne pouvons attribuer.

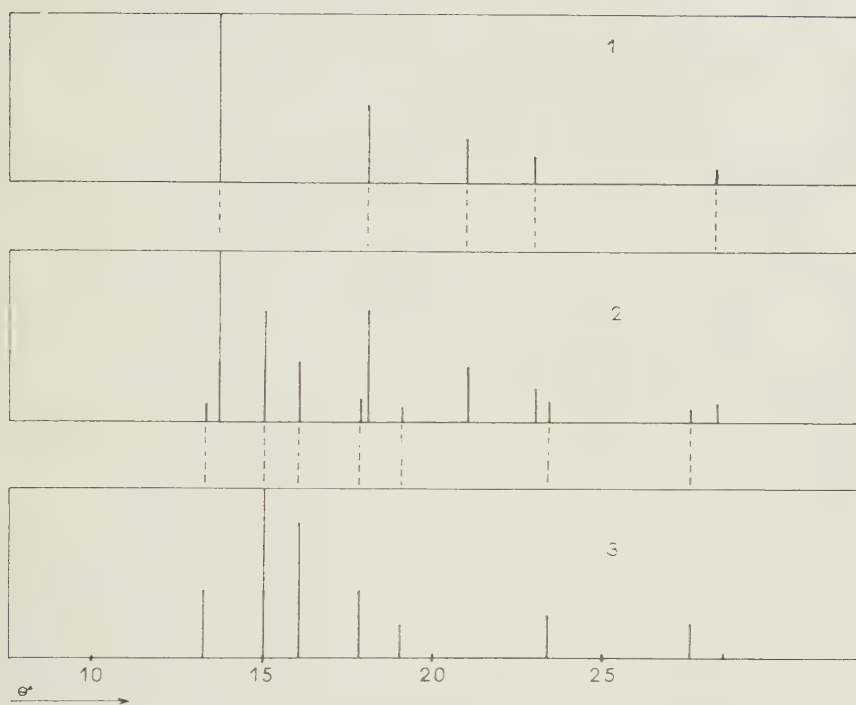


Fig. 11.

- 1 Spectre Debye-Scherrer du sulfure monopotassique.
- 2 Spectre Debye-Scherrer du mélange en fin de réaction.
- 3 Spectre Debye-Scherrer du thiocyanate de potassium.

Les valeurs des fréquences de vibration en cm^{-1} du sulfure KHS, du thiocyanate de potassium et du produit d'ammonolyse sont rassemblés dans le tableau XXI.

Sur l'ensemble de ces résultats, nous pouvons avancer que l'action de l'ammoniac sur le trithiocarbonate de potassium en fonction de la température se traduit par la réaction principale :



En effet, le dégagement du gaz a été vérifié. L'analyse radiocristallographique ne permet d'identifier que le sulfure et le thiocyanate. Par contre, la variation de poids calculée d'après la réaction ci-dessus est reportée sur le thermogramme (tirets). On voit que l'expérience donne une variation légèrement supérieure, en moyenne 5 %, et cet écart augmente très légèrement avec la température puisque la perte de poids ne s'annule pas complètement.

TABLEAU XXI

KHS	KSCN	Mélange	Observations
	2 800	2 800	
2 550		2 550	
		2 170	bande non identifiée
	2 040	2 040	
1 400		1 400	
1 250		1 250	
1 130		1 130	
1 000		1 000	
	968	968	
	950	950	
	746	746	
665		665	
	483	483	
	469	469	

Remarque: Aucune référence bibliographique n'a été trouvée pour les bandes de vibrations de l'anion HS^- . Nous avons donc préparé du sulfure monopotassique par saturation d'une solution alcoolique d'alcoolate de potassium par de l'hydrogène sulfuré. Le sulfure formé est précipité par de l'éther éthylique anhydre et séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique. C'est le spectre infra-rouge de ce produit qui nous a servi de référence pour l'interprétation de nos résultats.

Il est plausible d'admettre qu'un phénomène secondaire se superpose à la réaction d'ammonolyse. Cette réaction ne fait intervenir qu'une fraction des solides en présence et fournit un produit qui passe inaperçu aux rayons X mais qui se manifeste par la bande infra-rouge n'appartenant ni à KSCN ni à KSH.

Des essais complémentaires ont été menés pour déceler la nature et l'origine du phénomène secondaire.

b) Essais complémentaires. — La technique utilisée pour l'obtention des spectres infra-rouge est celle des pastilles de bromure de potassium. Or, on sait que les solides ioniques peuvent réagir mutuellement, parfois très facilement, par simple compression. Nous avons donc vérifié l'absence de réaction entre KHS, KSCN et KBr par pastillage. Nous avons pour cela fait le spectre infra-rouge d'un mélange équimoléculaire de sulfure et de thiocyanate de potassium ; celui-ci ne présente pas de bande d'absorption supplémentaire. Donc, la bande supplémentaire résulte bien d'un phénomène secondaire dans le système étudié.

Nous avons étudié séparément l'action du gaz ammoniac sur le sulfure et sur le thiocyanate alcalin. Dans les deux cas, nous n'avons pas retrouvé de bande d'absorption supplémentaire.

Nous avons alors fait agir le courant de gaz ammoniac sur un mélange équimoléculaire de sulfure KHS et de thiocyanate alcalin. Le mélange intime est obtenu par tamisage des deux solides séparément au tamis de 40 μ et retamissage ensemble au tamis de 80 μ pour parfaire le mélange. Dans ces conditions nous obtenons un produit final de masse légèrement inférieure à la masse initiale (1 %) et dont le spectre infra-rouge contient la bande d'absorption supplémentaire, à 2 170 cm^{-1} , que nous avons déjà signalée.

Le point de fusion du thiocyanate de potassium [16] étant nettement inférieur à la température du début de réaction du thiocarbonate de potassium en présence d'ammoniac et le thiocyanate étant un solvant particulièrement ionisant, on peut penser que le sulfure monopotassique formé parallèlement réagit avec ce dernier, et que dans ces conditions l'ammoniac n'a aucun rôle.

Nous avons donc repris un échantillon identique au précédent dans les mêmes conditions de chauffe sous balayage de gaz inerte uniquement. Nous observons alors une très légère perte de poids (1 % du poids initial) dès 220° C. Le spectre infra-rouge du produit final présente bien la bande d'absorption supplémentaire.

Ainsi, il semble donc bien vérifié que cette bande supplémentaire est due à une réaction secondaire entre les produits formés par action de l'ammoniac sur le trithiocarbonate de potassium et non pas à ce sel lui-même. La réaction d'ammonolyse est donc bien celle proposée :



TABLEAU XXII

RbHS		Mélange	
<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
		4,87	10
4,10	30	4,10	20
3,368	100	3,37	100
		3,30	15
		3,10	60
		2,87	15
2,568	80	2,57	50
		2,43	10
2,241	70	2,24	40
		2,17	10
2,059	70	2,06	40
		1,730	10
1,692	50	1,692	15

TABLEAU XXIII

CsHS		Mélange	
<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
4,30	30	4,30	10
		3,70	60
		3,20	30
		3,15	60
3,05	100	3,05	100
		2,54	40
2,49	20	2,49	20
		2,40	10
2,15	60	2,15	40
		2,115	30
		1,975	10
1,930	60	1,930	40
1,750	80	1,750	40

2. *Trithiocarbonate de rubidium et de césium*

On ne dispose pas dans ce cas de références radiocristallographiques sur les thiocyanates de rubidium et de césium et seule la présence du sulfure acide alcalin peut être vérifiée par les diagrammes de poudre du produit de réaction.

Les tableaux XXII et XXIII permettent de comparer les spectres de diffraction des sulfures et ceux des produits de l'ammonolyse.

On met aussi en évidence le dégagement d'hydrogène sulfuré comme précédemment, et la perte de poids enregistrée correspond dans les mêmes proportions que précédemment à celle calculée pour un passage quantitatif à un mélange équimoléculaire de sulfure et de thiocyanate.

Les spectres infra-rouge du produit final présentent les bandes caractéristiques des anions thiocyanates, sulfures HS^- et celle non identifiée comme dans le tableau XXI.

Il est donc probable que le processus réactionnel est identique à celui du trithiocarbonate de potassium et qu'il est du type :



Les mêmes remarques pour ce qui est de l'intervention de réaction secondaire entre les produits solides formés s'imposent.

III. **Conclusions.**

Après dissociation de ses ammoniacates par élévation de température, le trithiocarbonate de sodium est pratiquement inerte à l'action du gaz ammoniac jusque vers 180°C , température où il subit sa dissociation propre en sulfure dimétallique et sulfure de carbone.

Après dissociation thermique de leur ammoniacate, les 3 autres trithiocarbonates réagissent avec l'ammoniac au-dessus de 250 , 270 et 280° , pour potassium, rubidium et césium respectivement. Globalement la réaction d'ammonolyse s'écrit :



et est terminée à 350 , 370 et 380°C pour potassium, rubidium et césium respectivement. Les rayons X ne révèlent alors la présence que de deux solides MSCN et MHS . Mais analyse chimique et variation totale de poids montrent que 95 % seulement du produit mis en œuvre a réagi selon la réaction ci-dessus.

Les spectrogrammes infra-rouge des produits de réaction, qui confirment la présence de thiocyanate et de sulfure monométallique, renferment une bande supplémentaire qui n'a pas pu être attribuée. Cette même

bande apparaît après traitement à l'ammoniac d'un mélange confectionné de sulfure et de thiocyanate, et même par chauffage du même mélange sous courant de gaz inerte. La ou les réactions secondaires impliquent donc les produits d'ammonolyse du trithiocarbonate et non pas ce sel lui-même.

RÉSUMÉ. CONCLUSIONS

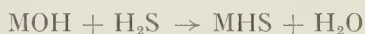
Onze solides nouveaux ont été isolés et caractérisés par leur diagramme Debye-Scherrer.

— Deux variétés cristallines pour le trithiocarbonate de rubidium et pour celui de césium : Rb_2CS_3 I rose orangé, et Rb_2CS_3 II rose, Cs_2CS_3 I rose intense et Cs_2CS_3 II rose pâle, avec transformation irréversible $\text{I} \rightarrow \text{II}$ par recuit prolongé vers 250°C dans chaque cas ;

— les deux hydrates $\text{Rb}_2\text{CS}_3, \text{H}_2\text{O}$ rouge brique et $\text{Cs}_2\text{CS}_3, \text{H}_2\text{O}$ rose violacé ;

— Les ammoniacates Na_2CS_3 à 2 et 1 NH_3 , respectivement jaune-orangé et jaune, $\text{K}_2\text{CS}_3, \text{NH}_3$ jaune pâle, $\text{Rb}_2\text{CS}_3, \text{NH}_3$ jaune-orangé et $\text{Cs}_2\text{CS}_3, \text{NH}_3$ rose saumon.

La préparation des trithiocarbonates de rubidium et de césium s'effectue dans l'alcool éthylique en deux temps :

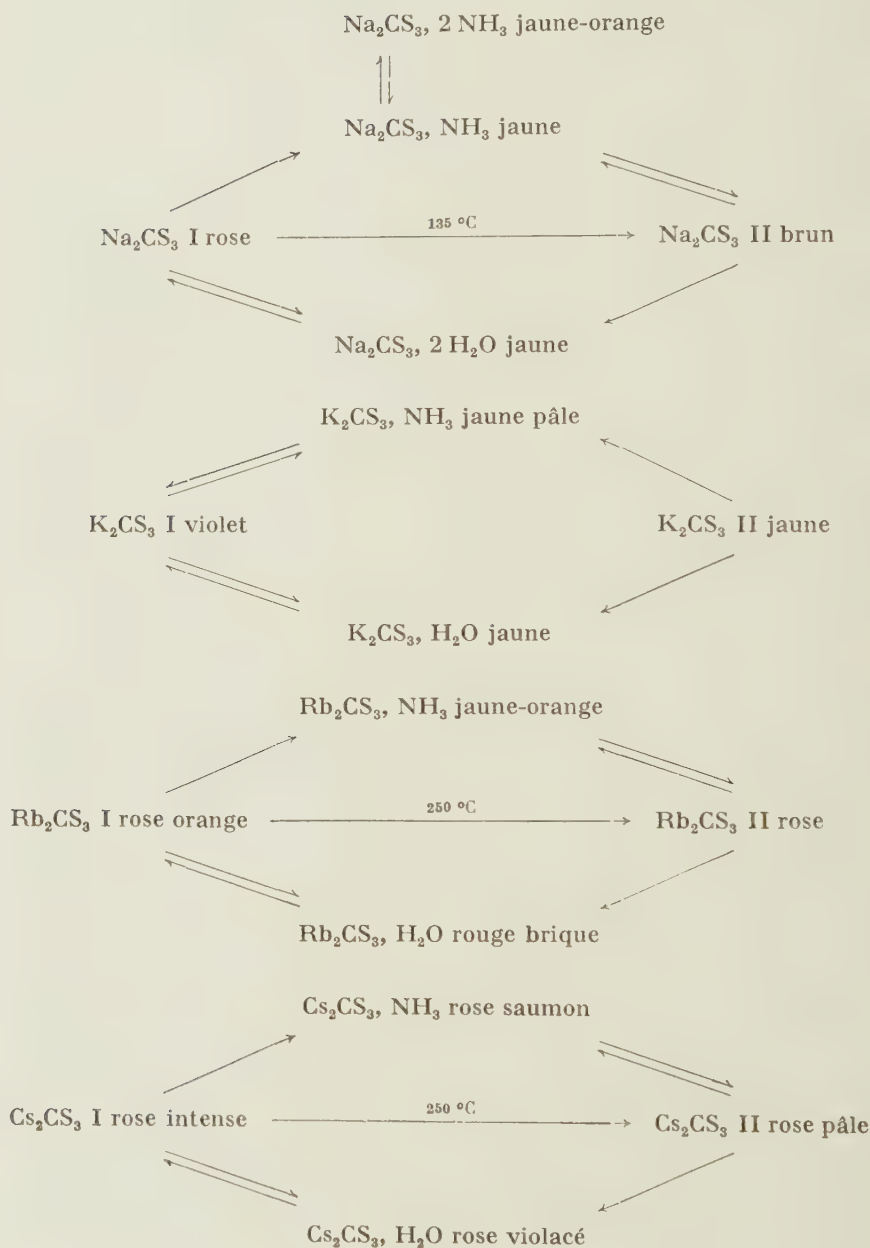


Suivant la teneur en eau du solvant, on peut préparer l'une ou l'autre des deux formes cristallines du sel anhydre. En milieu humide (5 % d'eau en volume) on obtient la forme I en passant par l'intermédiaire d'un hydrate. Les milieux les plus « secs » sont propices à l'obtention directe de la forme II. Cette particularité se retrouve avec le trithiocarbonate de potassium dont on obtient uniquement la forme anhydre jaune en opérant dans l'alcool absolu avec de l'éthylate à la place de l'hydroxyde.

Les conditions de formation des composés d'association par réaction entre la vapeur d'eau, ou l'ammoniac gazeux, et les différentes variétés cristallines des sels M_2CS_3 ont été étudiées par voie isotherme en vase clos. Les cycles de transformations possibles, compte tenu de celles des réactions qui sont apparues comme étant irréversibles, sont schématisés par le tableau XXIV.

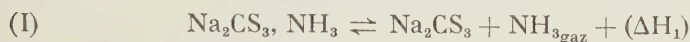
Avec sodium et potassium, l'hydratation avait déjà été étudiée au même laboratoire. Les trithiocarbonates de rubidium et de césium ne donnent qu'un seul hydrate qui est un monohydrate comme le sel correspondant de potassium. Les deux formes cristallines de sel anhydre don-

TABLEAU XXIV



nent le même monohydrate dont la déshydratation ne fournit jamais la forme II, mais toujours la forme I dont c'est le mode de préparation à l'état pur le plus sûr. Ces sels anhydres de rubidium et de césium sont très avides d'eau puisqu'ils fixent de la vapeur déjà sous des tensions de 0,10 et 0,05 mm/Hg, respectivement, à 20° C. La déshydratation s'effectue avec une hystérésis importante, ce qui n'est pas le cas avec les sels de potassium et de sodium.

En atmosphère d'ammoniac, l'existence de deux équilibres univariants a été établie avec le trithiocarbonate de sodium :



$$\text{avec} \quad \log P_{mm} = -3,223 \cdot 10^3/T + 12,7696$$

$$\text{et} \quad (\Delta H_1)_{280}^{300} = -14,7 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}$$



$$\text{avec} \quad \log P_{mm} = -1,799 \cdot 10^3/T + 8,7035$$

$$\text{et} \quad (\Delta H_2)_{280}^{300} = -8,2 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}$$

Les deux formes cristallines de Na_2CS_3 donnent les mêmes ammoniacates. La dissociation de ces derniers fournit toujours la variété anhydre II brune. La fixation d'ammoniac est donc réversible avec l'une des deux formes cristallines de ces sels de sodium, mais la fixation de l'eau n'est réversible qu'avec la seconde de ces formes.

Les sels K_2CS_3 , Rb_2CS_3 et Cs_2CS_3 donnent chacun, par réaction avec l'ammoniac gazeux, un monoammoniacate dont la tension de dissociation est élevée à 20° C, mais dont la vitesse de dissociation est petite. Les deux formes cristallines de chacun des sels donnent le même ammoniacate. Le sel de potassium se distingue des deux autres par le fait que c'est la même variété mauve qui fixe réversiblement l'eau et l'ammoniac, alors qu'avec rubidium et césium l'une des formes (I) réagit réversiblement avec l'eau, et l'autre (II), réagit réversiblement avec l'ammoniac. Cette propriété a servi pour la différenciation des deux formes cristallines anhydres des sels de rubidium et de césium, à en isoler les formes II, à en préciser les conditions d'obtention en milieu hydroalcoolique.

On savait que le sel de sodium Na_2CS_3 se décompose sous vide avant fusion, avec résidu de sulfure disodique pur si le sulfure de carbone libéré est éliminé à mesure de sa formation. Un nouvel examen de cette réaction a révélé un domaine de température peu étendu, de 145 à 175° C, où le système réversible :



atteint des états d'équilibre reproductibles en vase clos. Les tensions de

sulfure de carbone sont ainsi de 1,6 et 4 mm de mercure à 160 et 175° C respectivement.

Les sels K_2CS_3 , Rb_2CS_3 et Cs_2CS_3 ne possèdent pas de tension de vapeur appréciable avant de fondre ; en atmosphère inerte, la fusion, qui n'est pas franche, se produit vers 310, 340 et 385° C respectivement pour potassium, rubidium et césium.

Les quatre trithiocarbonates solides réagissent quantitativement avec l'oxygène sec selon :



La température de début d'oxydation augmente avec le rayon du cation alcalin : 145, 180, 220 et 245° C avec sodium, potassium, rubidium et césium, dans l'ordre.

Les quatre trithiocarbonates restent stables en présence de gaz carbonique jusqu'à des températures de 30, 80, 150 et 170° C pour le sodium, le potassium, le rubidium et le césium respectivement. Pour les sels de sodium et de potassium le produit final de la réaction est le carbonate correspondant.

Une fois les hydrates dissociés par élévation de température, les quatre trithiocarbonates anhydres restent inertes à la vapeur d'eau jusque vers 110, 180, 185 et 200° C, pour les sels de sodium, potassium, rubidium et césium, respectivement. Au-dessus ils subissent l'hydrolyse selon :



la réaction est totale vers 285, 350 et 400° C pour potassium, rubidium et césium respectivement. Dans le cas du sodium, le sulfure monométallique formé au-dessous de 200° C se décompose et réagit au-dessus. Le produit de réaction est alors un mélange de sulfure dimétallique qui prédomine, de disulfure Na_2S_2 et de sulfite disodique.

Après dissociation des ammoniacates par élévation de température, les quatre trithiocarbonates alcalins sont inertes à l'ammoniac gazeux jusque vers 105, 250, 270 et 280° C pour sodium, potassium, rubidium et césium respectivement. Ces températures sont plus élevées que celles d'hydrolyse, sans doute parce que la molécule d'ammoniac est moins polaire que celle d'eau. Le sel de sodium ne réagit que très lentement avec l'ammoniac aux températures inférieures à celles où il subit la dissociation en sulfure disodique et sulfure de carbone (2 à 3 % de trithiocarbonate décomposé à 180° C dans les conditions expérimentales utilisées).

Pour les trois autres, la réaction principale se déroule selon :



et est terminée à 350, 370 et 380° C pour potassium, rubidium et césium respectivement. Les rayons X ne révèlent alors la présence que de deux

solides MSCN et MHS. Mais analyse chimique et variation totale de poids montrent que 95 % seulement du produit mis en œuvre a réagi selon la réaction ci-dessus. Les spectrogrammes infra-rouge des produits de réaction, qui confirment la présence de thiocyanate et de sulfure monométallique, renferment une bande supplémentaire qui n'a pas pu être attribuée. Cette même bande apparaît après traitement à l'ammoniac d'un mélange confectionné de sulfure et de thiocyanate, et même par chauffage du même mélange sous courant de gaz inerte. La ou les réactions secondaires impliquent donc les produits d'ammonolyse du trithiocarbonate et non pas ce sel lui-même.

Les spectres infra-rouge des trithiocarbonates alcalins anhydres et de leurs hydrates ont été enregistrés dans le domaine $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Les bandes caractéristiques de l'anion CS_3^- ont pu être attribuées.

La confrontation des spectres des solides anhydres et hydratés amène à distinguer le sel de sodium des trois autres trithiocarbonates alcalins.

Ainsi, la bande de vibration ν_3 — vibration de valence CS asymétrique doublement dégénérée — est large avec épaulement pour les quatre sels anhydres. Elle est assez symétrique pour le sel de sodium hydraté. Elle est dédoublée pour les trois autres sels hydratés.

Ces modifications lors du passage d'un solide anhydre à un solide hydraté traduisent une déformation de l'anion CS_3^- par les molécules d'eau pour les trithiocarbonates de potassium, de rubidium et de césium, qui ne donnent qu'un monohydrate.

Par contre, il semblerait que l'anion soit moins déformé dans le sel hydraté que dans le sel anhydre de sodium. Avec ce dernier qui donne une série d'hydrates, l'hydratation porterait donc de façon dominante sur le cation.

En contrepartie, et bien que cela n'apparaisse pas de manière très prononcée dans les spectres des solides anhydres, il convient d'admettre alors que dans ces solides, l'anion devrait subir un effet de polarisation nettement plus important avec le sodium qu'avec les trois autres cations alcalins. Cet effet se manifeste par le fait que des quatre trithiocarbonates étudiés, seul celui de sodium subit, avant de fondre, une dissociation en sulfure dimétallique et sulfure de carbone, ce qui correspond bien à une plus grande fragilité de l'anion sans doute déjà notablement déformé dans le solide sous l'effet de polarisation du cation. Par suite de cette fragilité, le solide Na_2CS_3 ne subit pas l'ammonolyse par l'ammoniac gazeux comme les trois autres trithiocarbonates alcalins, et son hydrolyse par la vapeur d'eau peut se compliquer.

Ces singularités mises à part, les quatre trithiocarbonates alcalins anhydres fondent ou réagissent avec les différents réactifs gazeux utilisés, à une température d'autant plus élevée que le rayon du cation alcalin est plus grand.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BERZELIUS, *Ann.*, t. 6, n° 2, 1826, p. 444.
- [2] SILBER et MAURIN, *Comp. Rend. Acad. Sci.*, t. 247, 1958, p. 602.
- [3] MAURIN et SILBER, *Comp. Rend. Acad. Sci.*, t. 251, 1960, p. 2352.
- [4] MAURIN, *Ann. Chim.*, t. 6, 1961, p. 1221.
- [5] MAURIN et SILBER, *Comp. Rend. Acad. Sci.*, t. 254, 1962, p. 4470.
- [6] MAURIN et SILBER, *Revue de Chimie minérale*, t. 1, 1964, p. 99.
- [7] YEOMAN, *J. Chem. soc.*, t. 119, 1921, p. 38.
- [8] GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, 1956, p. 713.
- [9] D. E. C. CORBRIDGE, *J. appl. Chem.*, t. 6, 1956, p. 456.
- [10] PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, t. 3, p. 123.
- [11] KREBS, GATTOW et MULLER, *Z. Naturforsch.*, t. 20 b, 1965, p. 1017.
- [12] MULLER et KREBS, *Spectrochemica Acta*, t. 22, 1966, p. 1532.
- [13] ERAHETSA et KARLSSON, *Acta polytech. Scand.*, t. 15, 1961, p. 18 ; FOEPPL, BUSMANN et FRORATH, *Z. Anorg. Chem.*, t. 314, 1962, p. 12 et p. 20.
- [14] GREENWALT, *Ind. eng. Chem.*, t. 17, 1925, p. 522.
- [15] MULLER et KREBS, *Spectrochemica Acta*, t. 22, 1966, p. 1535.
- [16] RHODES et UBBELOHDE, *Trans. Farad. Soc.*, t. 55, 1959, p. 1705.

(Manuscrit reçu le 21 mars 1967).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Vu et approuvé :

Montpellier, le 13 juin 1967.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
A. CASADEVALL

Vu et permis d'imprimer :

le 16 juin 1967.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE MONTPELLIER,
M. RICHARD

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1500.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 5534. 11-1967.

